

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département d'Electronique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Electronique

Par

HADDAD Yassine

THÈME

Synthèse et Caractérisation de Couches Minces de

Cu(In,Ga)Se₂ par Voie Electrochimique

Soutenue le 14 / 01 / 2021 devant le Jury:

FERHAT HAMIDA Abdelhak	Professeur	Université Sétif 1	Président
ZEGADI Ameer	Professeur	Université Sétif 1	Directeur de thèse
BOUCETTA Saïd	Professeur	Université Sétif 1	Examineur
BERRAH Smail	Professeur	Université Bejaia	Examineur
KHIREDDINE Abdelkrim	Professeur	Université Bejaia	Examineur
BESSOUS Noureddine	MCA	Université El Oued	Examineur
ZOUAOUI Ahmed	Professeur	Université Sétif 1	Invité

Laboratoire :

***C*roissance et *C*aractérisation de *N*ouveaux *S*emiconducteurs**

(*LEENS*)



Résumé



Le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) est un matériau prometteur comme absorbant dans la fabrication de cellules solaires. Le développement à grande échelle de cellules solaires à base de CIGS est conditionné par le développement de procédés à faible coût et soucieux de l'environnement. Dans ce contexte, des couches minces de CuInSe_2 (CIS), CuGaSe_2 (CGS) et CIGS ont été élaborées par voie électrochimique en un seul bain sur divers substrats solides.

La voltammétrie cyclique a été utilisée pour optimiser les paramètres électrochimiques de dépôts tels que le pH, les concentrations des sels métalliques et le potentiel imposé. Pour fabriquer les couches minces, nous avons mis au point un protocole de dépôt en une seule étape permettant ainsi d'obtenir des films de bonnes qualités structurale et morphologique. Dans une étude détaillée sur le composé ternaire CIS, les analyses DRX montrent que les caractéristiques des films préparés sur Mo et Si correspondent aux CuInSe_2 sous la structure chalcopyrite avec une orientation préférentielle de croissance suivant la direction (112).

Une deuxième étude sur des couches minces de CGS et CIGS qui ont été élaborées sur des substrats de FTO. La surface des échantillons préalable à un traitement thermique a été analysée au MEB. Les images montrent une évolution importante de la morphologie du composé CGS, par contre les grains de des films CIGS deviennent de plus en plus isotropes lorsque le potentiel de dépôt diminue. La sélénisation à 400°C conduit à la formation de CIGS et à la ségrégation de Ga vers la face arrière de film. Les analyses chimiques obtenues par EDS de ce procédé ont donné des rapports atomiques en $|\text{Cu}|/(|\text{In}|+|\text{Ga}|) \sim 1.2$ et $|\text{Ga}|/(|\text{In}|+|\text{Ga}|) \sim 0.4$.

Mots-Clés : CuInSe_2 , $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, CuGaSe_2 , Cellules solaires, Electrodéposition.

Abstract

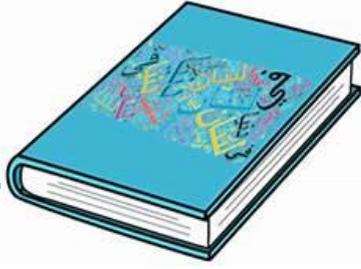


Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) is a promising material as an absorbent in the manufacture of solar cells. The large-scale development of CIGS-based solar cells is conditioned by the development of low-cost and environmentally friendly processes. In this context, thin films of CuInSe₂ (CIS), CuGaSe₂ (CGS) and CIGS have been electrochemically produced in a single bath on various solid substrates.

Cyclic voltammetry has been used to optimize the electrochemical parameters of deposits such as pH, metal salt concentrations and imposed potential. To elaborate the films, we have developed a one-step deposition protocol, thus making it possible to obtain films of good structural and morphological qualities. In a detailed study on the ternary compound CIS, the XRD analyzes show that the characteristics of the films prepared on Mo and Si correspond to CuInSe₂ with the chalcopyrite structure and have a preferential growth orientation following the (112) direction.

A second study has been carried out on thin films of CGS and CIGS that were electrodeposited on FTO substrates. The surface of the samples prior to heat treatment was analyzed by SEM. The images show a significant change in the morphology of the CGS compound, on the other hand, the grains of CIGS films become more and more isotropic when the deposition potential decreased. Selenization at 400°C led to the formation of CIGS and to the segregation of Ga towards the back side of the film. The chemical analyzes obtained by EDS of this process gave atomic ratios $|\text{Cu}|/(|\text{In}|+|\text{Ga}|) \sim 1.2$ et $|\text{Ga}|/(|\text{In}|+|\text{Ga}|) \sim 0.4$.

Keywords: CuInSe₂, Cu(In,Ga)Se₂, CuGaSe₂, Solar cells, Electrodeposition.



ملخص

مادة واعدة تستغل كخاصة للضوء في تصنيع الخلايا الشمسية. إن تطور الواسع النطاق للخلايا الشمسية القائمة على CIGS مشروط بتطوير طرائق منخفضة التكلفة وصديقة للبيئة. في هذا السياق، تم إنتاج أغشية رقيقة من CuInSe_2 (CIS) و CuGaSe_2 (CGS) و CIGS كهربائياً في حمام واحد على ركائز صلبة مختلفة.

تم استخدام مقياس الفولتميتر الدوري لتحسين المعلمات الكهروكيميائية للرواسب مثل الأس الهيدروجيني وتركيزات ملح المعادن والتوتر المفروض. لتطوير الأفلام، قمنا بتطوير بروتوكول ترسيب من خطوة واحدة، مما يجعل من الممكن الحصول على أفلام ذات صفات هيكلية ومورفولوجية جيدة. في دراسة تفصيلية حول المركب الثلاثي CIS، أظهرت تحليلات XRD أن خصائص الأغشية المحضرة على Si و Mo تتوافق مع CuInSe_2 مع بنية كالكوبيريت ولها اتجاه نمو تفضيلي يتبع الاتجاه (112).

تم إجراء دراسة ثانية على أغشية رقيقة من CGS و CIGS التي تم ترسيبها كهربائياً على ركائز FTO. تم تحليل سطح العينات قبل المعالجة الحرارية بواسطة SEM. تُظهر الصور تغيراً كبيراً في مورفولوجيا مركب CGS، من ناحية أخرى، تصبح حبيبات أفلام CIGS متماثلة أكثر فأكثر عندما تنخفض إمكانات الترسيب. أدى التحلل عند 400°C إلى تكوين CIGS وفصل Ga باتجاه الجانب الخلفي من الفيلم. أعطت التحليلات الكيميائية التي تم الحصول عليها بواسطة EDS لهذه العملية نسباً ذرية $(\text{In}+|\text{Ga}|)/\text{Cu}$ و $1.2 \sim (\text{In}+|\text{Ga}|)/\text{Ga} \sim 0.4$.

الكلمات المفتاحية: CuGaSe_2 ، CuInSe_2 ، Cu(In,Ga)Se_2 ، خلايا شمسية، الترسيب الكهروكيميائي.

Dédicace



A mes parents.



A ma femme et mes enfants.



A mes frères et sœurs.



Remerciements



Allah merci de m'avoir donné l'énergie, la patience et le courage nécessaire à l'aboutissement de ce travail.

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été menés dans le laboratoire de recherche :

Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs - Université F.A. – Sétif 1.

Je remercie tout d'abord Monsieur Ahmed ZOUAOUI, Prof. à l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1, directeur du laboratoire de m'avoir permis de réaliser ces travaux et de rejoindre le monde de l'électrochimie. Merci pour les moyens techniques et humains que vous avez mis à ma disposition.

Durant ces années, j'ai bénéficié d'un encadrement idéal. Un grand merci à Monsieur Ameur ZEGADI, Prof. à l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1, de m'avoir encadré. Merci pour ton temps et ta disponibilité. Sans ton encadrement, cette thèse aurait été très difficilement menée à bout. Merci aussi pour le temps que tu as pu consacrer à relire les articles et le manuscrit de la thèse.

Je voudrais remercier Monsieur Abdelhak FERHAT HAMIDA, Prof. à l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1, pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur Smail BERRAH, Prof. à l'Université de Bejaia, Monsieur Abdelkrim KHIREDINE Prof. à l'Université de Bejaia, Monsieur Saïd BOUCETTA Prof. à l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1, et Monsieur Nouredine BESSOUS Maître de Conférences A à l'Université d'El Oued, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse en qualité d'examineurs. Que leurs remarques et leurs critiques soient les bienvenues.

Je remercie également les ingénieurs des laboratoires de l'université de Sétif 1, en particulier Ilyas et Abdelghani pour leur disponibilité et leur amitié.

Grands remerciements à mes parents, ma femme et à toute ma famille.

Mes remerciements vont aussi à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.



ABC



LISTE DES ACRONYMES





- PV** Photovoltaïque.
- ZCE** Zone de Charge d'Espace.
- $h\nu$** Energie des photons.
- E_g** Energie de la bande interdite (Gap).
- BC** Bande de Conduction.
- BV** Bande de Valence.
- CV** Voltammétrie cyclique..
- DRX** Diffraction aux rayons X.
- MEB** Microscopie Electronique à Balayage.
- EDS** La spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie.
- AFM** Microscope à Force Atomique.
- FWHM** largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction.
- FTO** Oxyde d'étain dopé au fluor - Fluor doped Tin Oxide.
- TCO** Oxyde transparent conducteur.
- OVC** Ordered Vacancy Compound.
- CIS** CuInSe_2 .
- CGS** CuGaSe_2 .
- CIGS** Cu(In,Ga)Se_2 .
- PVD** Phase Vapor Deposition.
- CVD** Chemical Vapor Deposition.
- CBD** Chemical Bath Deposition
- RTP** Rapid Thermal Process.
- ITO** Oxyde d'étain dopé à l'Indium.
- Mo** Molybdène.
- Z** l'impédance complexe



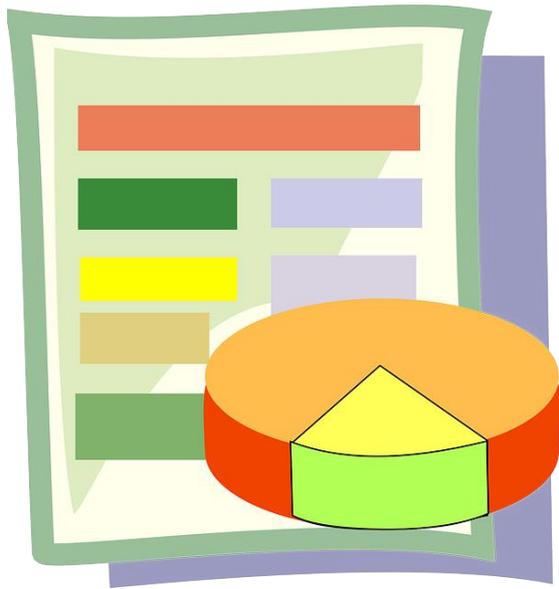
Liste des Acronymes



E_{co} Potentiel à Circuit Ouvert.

ECS Electrode au Calomel Saturé – Saturated Calomel Electrode (SCE).

ENH Electrode Normale à l'Hydrogène – Standard Hydrogen Electrode (SHE).



LISTE DES FIGURES





Figure	Titre	Page
Chapitre I		
I.1	<i>Schéma des interactions entre un matériau semiconducteur et des photons d'énergie inférieure, égale et supérieure à l'énergie de bande interdite E_g du matériau.</i>	7
I.2	<i>Schéma de principe et diagramme de bandes d'une jonction p-n à l'équilibre.</i>	8
I.3	<i>Description des trois types de mécanismes de recombinaisons des porteurs.</i>	9
I.4	<i>Schéma de l'architecture classique d'une cellule PV à base de CIGS.</i>	13
I.5	<i>Structures cristallographiques du CuInSe_2. (a) Sphalérite ; (b) Chalcopyrite.</i>	18
I.6	<i>Diffractogramme des rayons X de $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ [22].</i>	19
I.7	<i>Largeurs de bande interdite et paramètre de maille de certaines chalcopyrites [23].</i>	20
I.8	<i>Diagramme de phase pseudo-binaire de $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ [24].</i>	22
I.9	<i>Coefficient d'absorption de quelques matériaux utilisés dans la fabrication de cellules solaires en couches minces [21].</i>	24
I.10	<i>L'indice de réfraction complexe pour CuInSe_2 et $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ [26].</i>	25
I.11	<i>(a) Profils Auger en profondeur, et (b) Valeurs de la bande interdite [28].</i>	26
I.12	<i>Type de dopage et principaux défauts présents dans les composés du diagramme de phase $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_2\text{Se}$ [30].</i>	28
I.13	<i>Croissance en massif du cristal (méthode de Bridgman).</i>	30
I.14	<i>Schéma du procédé de co-évaporation pour la synthèse de couches minces de CIGS à partir de sources élémentaires Cu, In, Ga et Se [21].</i>	32
I.15	<i>Flux de métaux et profil de température de substrat utilisés dans divers procédés de co-évaporation pour la synthèse du CIGS [32].</i>	34
I.16	<i>Représentation schématique du principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique.</i>	35





Chapitre II

II.1	Réaction d'oxydoréduction et transport du courant dans une chaîne électrochimique.	42
II.2	Structure de la double couche électrique à l'interface électrode-solution. Les molécules du solvant sont marquées d'un "S", les anions "-" et les cations "+" [41].	43
II.3	Modes de croissance : (a) 2D, (b) 3D.	45
II.4	Illustration des différentes étapes du transfert de charge.	47
II.5	Evolution des contenus % atomique de Cu, In et Se avec (a) le rapport [Se]/[In] et (b) le potentiel imposé [45].	54
II.6	Dépendance spectrale de $(\alpha h\nu)^2$ sur l'énergie des photons $h\nu$ [46].	55
II.7	Un exemple du processus de co-déposition des éléments Cu, In et Ga.	56
II.8	Un exemple du processus d'électrodéposition en plusieurs étapes.	59

Chapitre III

III.1	Diagramme potentiel-pH du cuivre [54].	68
III.2	Diagramme du potentiel-pH de l'indium [54].	69
III.3	Diagramme potentiel-pH du gallium [54].	70
III.4	Diagramme potentiel-pH du sélénium [54].	71
III.5	(a) Image du SP-300, (b) Cellule électrochimique.	73
III.6	Photographie du four à recuit sous vide.	74
III.7	Exemple d'un voltampérogramme.	75
III.8	Diagramme d'impédance d'un circuit de Randles [55].	77
III.9	Géométrie pour la diffraction des rayons X.	79
III.10	Photographie du diffractomètre aux rayons X.	81
III.11	Poire de diffusion [57].	83
III.12	Photographie du Microscopie électronique à balayage.	85

Chapitre IV

IV.1	(a) Diagrammes d'impédances correspondant aux différents temps de traitement de silicium dans l'acide HF ; (b) Circuit électrique équivalent de Randles.	88
IV.2	Voltamogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de KCl et 5 mM CuCl_2 .	91





Liste des Figures

IV.3	<i>Voltamogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de KCl et 4 mM SeCl₄.</i>	92
IV.4	<i>Voltamogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de LiClO₄ et 4 mM InCl₃.</i>	93
IV.5	<i>Voltamogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de KCl, 2 mM CuCl₂ et 4mM de SeCl₄.</i>	94
IV.6	<i>Voltamogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de KCl, 2 mM InCl₃ et 4 mM de SeCl₄.</i>	96
IV.7	<i>Voltamogrammes dans un électrolyte contenant 2 mM CuCl₂, 2 mM InCl₃ et 4 mM de SeCl₄.</i>	97
IV.8	<i>Voltamogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de KCl et 5 mM CuCl₂.</i>	98
IV.9	<i>Voltamogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de LiClO₄ et 4 mM InCl₃.</i>	100
IV.10	<i>Voltamogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de LiClO₄ et 4 mM Ga(NO₃)₃.</i>	101
IV.11	<i>Voltamogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de LiClO₄ et 2 mM CuCl₂ et 2 mM Ga(NO₃)₃.</i>	102
IV.12	<i>Voltamogramme dans un électrolyte contenant 0.1M de LiClO₄, 2 mM CuCl₂, 2 mM Ga(NO₃)₃ et 2 mM SeCl₄.</i>	103
IV.13	<i>Voltamogrammes dans un électrolyte contenant 2.8 mM CuCl₂, 2.6 mM InCl₃, 9.5 mM GaCl₃ et 7.8 de SeCl₄, ensemble avec 0.1 M de citrate de sodium.</i>	104
IV.14	<i>Diffractogrammes RX des films préparés sur (a) Mo et (b) Si.</i>	105
IV.15	<i>Diffractogrammes RX des films électrodéposés sur Mo et ayant subi un recuit.</i>	106
IV.16	<i>Images MEB des couches CIS électrodéposées sur Mo à deux différents potentiels imposés. (a) -0.4V/ECS ; (b) -1 V/ECS.</i>	110
IV.17	<i>Images MEB des couches CIS électrodéposées sur Si à deux différents potentiels imposés. (a) -0.4V/ECS ; (b) -1 V/ECS.</i>	110
IV.18	<i>Composition en poids atomique à différents potentiels imposés. (a) dépendance des teneurs en Cu, In et Se ; (b) Diagramme de représentation de la composition triangulaire par rapport au cas idéal.</i>	111





Liste des Figures

IV.19	<i>Micrographies AFM d'électrodéposition sur des substrats Mo de surfaces de films CuInSe₂ synthétisés aux potentiels imposés de (a) -0.4 et (b) -1.0 V/ECS.</i>	112
IV.20	<i>Evolution de la composition en fonction du potentiel de dépôt des films électrodéposés CGS.</i>	113
IV.21	<i>Images MEB des films CuGaSe₂ électrodéposés sur FTO à différents potentiels imposés.</i>	114
IV.22	<i>Evolution de la composition des films Cu-In-Ga-Se en fonction du potentiel imposé lors de leurs dépôts.</i>	116
IV.23	<i>Evolution de la composition des films Cu-In-Ga-Se en fonction du pH lors de leurs dépôts.</i>	117
IV.24	<i>Images MEB des couches CIGS déposés à différents potentiels imposés sur Mo à pH 2.6.</i>	118
IV.25	<i>Images MEB des couches CIGS déposés sur FTO après recuit à 400°C en présence de sélénium pendant (a) 20 mins et (b) 30 mins.</i>	119





LISTE DES TABLEAUX

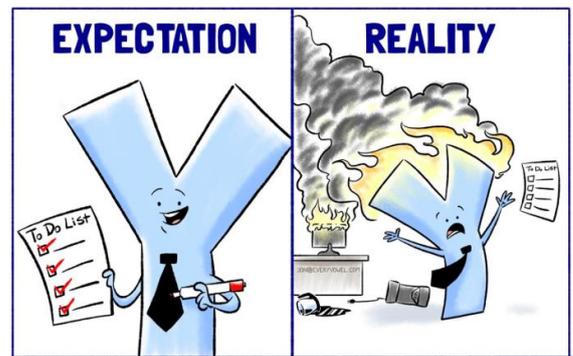




Tableau	Titre	Page
Chapitre I		
I.1	<i>Les différentes technologies de cellules PV, leurs rendements de conversion record, les Centres de test et Date par filière [5].</i>	12
I.2	<i>Composés OVC en fonction du nombre n de mailles élémentaires de α-CIS [25].</i>	22
Chapitre II		
II.1	<i>Potentiels redox standards de différents éléments en solution aqueuse [44].</i>	52
II.2	<i>Valeurs des énergies libres de formation des composés [44].</i>	53
II.3	<i>Chemins réactionnels des structures cristallographiques [52].</i>	62
II.4	<i>Composition, caractéristiques et rendement de conversion des cellules à base de CIGS élaborées par électrodéposition [53].</i>	64
Chapitre IV		
IV.1	<i>Taille des cristallites.</i>	107
IV.2	<i>Estimation des paramètres de maille des couches minces électrodéposées de CIS.</i>	108
IV.3	<i>Taille moyenne des cristallites des couches de CuInSe_2 déposé sur Mo et ayant subi un recuit.</i>	108





SOMMAIRE





Sommaire



	Page
Résumé	<i>i</i>
Abstract	<i>ii</i>
ملخص	<i>iii</i>
Dédicace	<i>iv</i>
Remerciements	<i>v</i>
Liste des acronymes	<i>vi</i>
Liste des Figures	<i>ix</i>
Liste des Tableaux	<i>xiv</i>
Sommaire	
Introduction Générale	1
Chapitre I Les cellules solaires à base de CIGS	5
I.1 Introduction	6
I.2 L'effet photovoltaïque	6
I.3 Les différentes technologies photovoltaïques	10
I.4 Configuration des cellules solaires à base de CIGS	11
I.5 Propriétés du CIGS	17
I.5.1 Propriétés structurales	17
I.5.2 Diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$	21
I.5.3 Propriétés optiques	23
I.5.4 Propriétés électriques	24
I.5.4.1 Structure des bandes	24
I.5.4.2 Type de conductivité	27
I.6 Méthodes de croissance du matériau CIGS	28
I.6.1 Croissance en massif (méthode de Bridgman)	29
I.6.2 Croissance en couches minces	30
I.6.2.1 Evaporation à partir des sources élémentaires	31
I.6.2.2 La pulvérisation cathodique	35





Sommaire



I.6.2.3	Sélénisation-Sulfuration de précurseurs métalliques	36
I.6.3	Les méthodes à faible coût de synthèse du CIGS	36
I.7	Conclusion	38
Chapitre II	Electrodéposition des alliages Cu(In,Ga)Se₂	40
II.1	Introduction	41
II.2	Principe de l'électrodéposition	41
II.2.1	La double couche électrique	42
II.2.2	La nucléation	44
II.2.3	Electrocristallisation	45
II.2.3.1	Le transfert de masse	45
II.2.3.2	Le transfert de charge	46
II.2.3.3	Cristallisation	47
II.3	Aspects thermodynamiques de l'électrodéposition	47
II.3.1	Potentiel de Nernst à l'équilibre	48
II.3.2	Co-dépôt d'alliages	49
II.3.3	Effet de la complexation	50
II.3.4	Effet de l'énergie libre de formation de composés	51
II.4	Electrodéposition de CuInSe ₂ et Cu(In,Ga)Se ₂ en une étape	52
II.4.1	Considérations thermodynamiques	52
II.4.2	Co-electrodéposition de CuInSe ₂	53
II.4.3	Electrodéposition de CuIn(Se,S) ₂	54
II.4.4	Electrodéposition de Cu(In,Ga)Se ₂	55
II.4.5	Electrodéposition de CuGaSe ₂	56
II.4.6	Electrodéposition de binaires de sélénium	57
II.4.7	Electrodéposition par Potentiels pulsés	57
II.4.8	Electrodéposition dans d'autres solvants	58
II.4.9	Electrodéposition des précurseurs métalliques	58
II.4.9.1	Electrodéposition de couches élémentaires	60
II.4.9.2	Co-electrodéposition de binaires Cu-In, In-Ga et Cu-Ga	60
II.5	Le recuit et la sélénisation	61
II.5.1	Modes d'insertion du chalcogène (Se ou S)	61
II.5.2	Formation de CuInSe ₂	62
II.5.3	Formation de CuGaSe ₂	63
II.6	Bilan sur l'électrodépôt de CIGS	65
II.7	Conclusion	65





Sommaire



Chapitre III	Techniques expérimentales & méthodes	66
III.1	Introduction	67
III.2	Techniques d'élaboration	67
III.2.1	Préparation des électrolytes	67
III.2.2	Les substrats	72
III.2.3	Le dispositif expérimental	72
III.2.4	Four à recuit sous vide	73
III.3	Techniques de caractérisation	75
III.3.1	Techniques électrochimiques	75
III.3.2	Diffraction aux rayons X (DRX)	79
III.3.3	Microscopie électronique à balayage (MEB)	82
III.3.3.1	Mode image	82
III.3.3.2	Mode Analyse	84
III.4	Conclusion	85
Chapitre IV	Résultats & Discussions	86
IV.1	Introduction	87
IV.2	Traitement chimique de surface (décapage) de silicium	87
IV.3	Etude électrochimique par voltampérométrie cyclique	89
IV.3.1	Etude préliminaire sur une électrode de molybdène	90
IV.3.2	Etude préliminaire sur électrode de FTO	98
IV.4	Propriétés des films de CuInSe ₂	105
IV.4.1	Structure des films	105
IV.4.2	Morphologie des films	109
IV.4.3	Analyse de composition	111
IV.4.4	Analyse microscopique à force atomique (AFM)	112
IV.5	Propriétés des films de CuGaSe ₂ (CGS)	113
IV.5.1	Composition des films	113
IV.5.2	Morphologie des films CGS	114
IV.6	Etude des films du quaternaire Cu(In,Ga)Se ₂ (CIGS)	115
IV.6.1	Contrôle de la composition	115
IV.6.2	Morphologie des films CIGS	117
IV.7	Conclusion	120



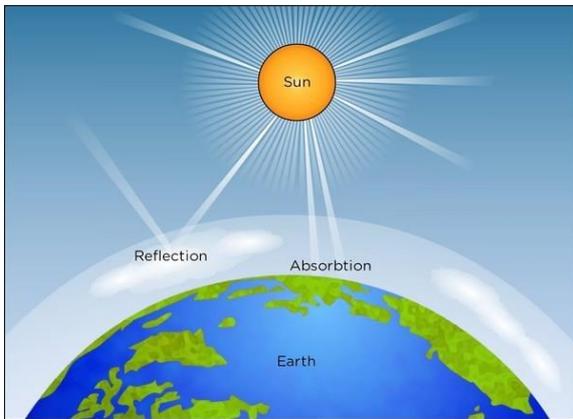


Sommaire



Conclusion Générale	121
Bibliographie	125
Annexe	134
Production Scientifique	135
Article	137





INTRODUCTION GENERALE



Le développement du photovoltaïque est en partie lié au fait que le soleil est une ressource énergétique inépuisable à l'échelle humaine et que la population mondiale ne cesse de s'accroître "*passant de 7.7 milliards en 2019 à 9.7 en 2050, et atteindre un maximum de 10.9 milliards peu après 2100 [1]*". Cette croissance de la population devrait s'accompagner d'une augmentation des besoins énergétiques et une élévation conséquente de la production de CO₂ si les seules sources d'énergie considérées sont non-renouvelables "*les émissions de CO₂ liées à l'usage de l'énergie ont augmenté de près de 2% en 2019 [2]*". Le Soleil délivre continuellement environ 174 000 TW sur la couche la plus élevée de l'atmosphère terrestre avec une densité de puissance de 1366 W/m² en incidence normale. Cette grandeur est réduite à 1000 W/m² (norme AM1.5) en traversant l'atmosphère, sous un angle d'environ 45°, qui va absorber une partie du rayonnement et diffuser l'autre [3].

Les cellules solaires sont un des principaux moyens de récupérer cette énergie puisqu'elles sont capables de convertir directement la lumière du soleil en électricité sans quasiment générer de pollution. De plus, les panneaux solaires sont faciles à être intégrés dans le bâtiment et peuvent facilement être raccordés au réseau pour bénéficier du courant qu'ils produisent. Le développement de l'énergie photovoltaïque est fulgurant depuis ces vingt dernières années avec une très forte progression de la capacité installée. Elle était de 3.7 GW en 2004 et est passée à 627 GW à la fin de l'année 2019 [4], connaissant une installation record de 114.9 GW pour cette seule année. La croissance du marché est essentiellement portée par la Chine où près de 204.7 GW ont été installés mais également par le Japon, les Etats-Unis et l'Europe [4]. Mais les pays émergents contribuent également à l'essor global du photovoltaïque dans le monde.

Au sein de ce marché au fort potentiel, la technologie dominante est celle du silicium cristallin, représentant environ 90% du marché, elle constitue la filière la plus mature - par sa forte relation avec les industries microélectroniques - et actuellement la plus performante avec des rendements de conversion photovoltaïque records de 25.7 % [5] pour des cellules au silicium cristallin et de 23.2% [5] pour des cellules au silicium



polycristallin. Malgré les développements de la filière et les nombreuses avancées industrielles, ces hautes performances peuvent être atteintes pour des coûts de production relativement élevés, ainsi que, le procédé de fabrication est complexe. Ce qui rend intéressante l'étude de nouveaux matériaux semiconducteurs et d'autres procédés pour la fabrication de cellules solaires.

L'un des moyens proposés pour réduire le coût par Watt, est de diminuer le coût de fabrication de la cellule photovoltaïque ; autrement dit, diminuer considérablement la quantité de matériaux semiconducteurs entrants dans la composition de chaque cellule et augmenter sa durée de vie. Dans ce cadre, la cellule à couches minces basée sur l'absorbeur Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGS) est une alternative à la technologie prépondérante basée sur du silicium cristallin, qui réunit les caractéristiques pour répondre à ces nouveaux besoins. Il s'agit d'une hétérostructure constituée d'un empilement de couches minces (10 ; 2000 nm) qui a un rendement de conversion (η) maximal de 23.35% sur de petites surfaces [5] et de 19.2% sur une surface compatible avec la production de modules [5].

La technologie CIGS connaît un fort essor au niveau industriel mais doit voir ses performances améliorées tout en réduisant ses coûts de fabrication. Différents procédés de fabrication existent et sont développés pour synthétiser les différentes couches qui composent la cellule solaire. Actuellement, les techniques les plus représentées sont les techniques de dépôt sous vide comme la co-évaporation ou la pulvérisation cathodique, qui permettent d'atteindre les meilleurs rendements. Cependant, l'utilisation de ces techniques demande des investissements importants et leur remplacement par des techniques atmosphériques peuvent être un moyen d'abaisser les coûts de production.

Les voies les plus prometteuses sont l'électrodéposition ou l'impression, suivi d'un recuit sélénisant et/ou sulfurant. Ces dernières années, l'électrodéposition est de plus en plus utilisée pour ce type de matériaux car elle présente certains avantages. Elle est plus économique de point de vue matériaux et équipements. Elle est aussi simple à utiliser et permet de réaliser de grandes surfaces, c'est aussi une technique adaptable à l'industrie.



C'est dans ce cadre que s'inscrit cette thèse dont l'objectif est d'entamer une étude systématique sur la potentialité d'utiliser la méthode de l'électrodéposition pour élaborer des couches minces du diséléniure de cuivre-indium et de son alliage au gallium. Il était donc important de comprendre et puis d'identifier les différents phénomènes intervenant dans ce système d'élaboration sachant que celui-ci présente un grand nombre de paramètres expérimentaux. Des études théoriques et expérimentales très approfondies nous ont amené à identifier les sources de problèmes (électrolyte, potentiel, substrat) pour enfin les optimiser.

Cette thèse comporte :

- Un premier chapitre qui est consacré aux propriétés structurales, optiques et électriques du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ en tant que matériau très promoteur dans les applications photovoltaïques. Ceci est suivi de descriptions des techniques expérimentales les plus sollicitées dans l'élaboration de ce semiconducteur.
- Un deuxième chapitre présentant une étude bibliographique sur l'électrochimie, le principe de l'électrodéposition et les différentes techniques utilisées dans l'élaboration des couches minces de CIS et de CIGS.
- Un troisième chapitre décrivant en détail les techniques expérimentales et les méthodes qui ont été utilisées pour l'accomplissement de ce travail.
- Le dernier chapitre donne les résultats de préparation et de caractérisation obtenus ainsi que des discussions portant sur ces résultats obtenus lors de cette étude.
- Une synthèse des résultats obtenus ainsi que les perspectives à ce travail sont discutés dans la conclusion générale.
- La bibliographie.
- Une annexe de ma production scientifique.

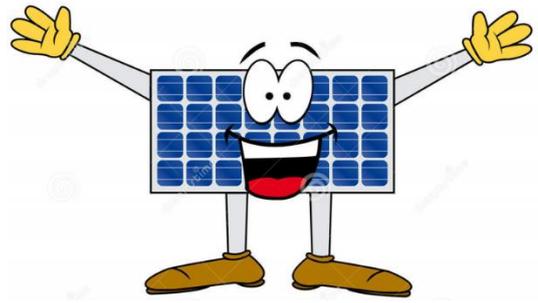




LES CELLULES
SOLAIRES A BASE
DE CIGS

Chapitre I





I.1 Introduction :

Au cours de ces dernières décennies, une recherche intensive a été menée sur les composés ternaires I-III-VI₂ de type chalcopyrite et des alliages dérivés de ces ternaires en tant que semiconducteurs actifs dans le domaine de la conversion photovoltaïque. Parmi ces ternaires, le diséléniure de cuivre et d'indium, CuInSe₂, qui a été le plus intensivement étudié. L'intérêt porté sur le CuInSe₂ repose sur deux principaux facteurs. Premièrement, la bande interdite de ce semiconducteur de l'ordre de 1.0 eV, permettant d'utiliser une grande partie du spectre solaire. Deuxièmement, son coefficient d'absorption élevé, avec une valeur avoisinante 10⁵ cm⁻¹, impliquant que 99% de la lumière sera absorbée à l'intérieur de 1 μm d'épaisseur du matériau.

I.2 L'effet photovoltaïque :

La cellule photovoltaïque est un composant optoélectronique convertissant l'énergie solaire en énergie électrique. Ce phénomène a été mis en évidence par Alexandre Edmond Becquerel en 1839 [6]. Le dispositif doit remplir trois fonctions pour qu'il y ait conversion photovoltaïque [7] :

- Absorption des photons du rayonnement incident et génération de paires électron-trou
- Séparation des porteurs de charge.
- Collection de ces porteurs dans un circuit extérieur.



L'absorption des photons a lieu au sein d'un matériau semiconducteur constituant le cœur de la cellule : l'absorbeur. Sous irradiation lumineuse, ce semiconducteur absorbe les photons d'énergie ($h\nu$) supérieure à l'énergie de son gap E_g . La Figure I.1 illustre les différentes transitions possibles entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) d'un semiconducteur à gap direct. Un semiconducteur à gap direct est un matériau pour lequel le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspondent au même vecteur d'onde k (vecteur donnant la direction de propagation de l'onde). Le semiconducteur est à gap indirect dans le cas contraire.

- **Si $h\nu < E_g$** : l'énergie des photons incidents est inférieure à l'énergie de la bande interdite (E_g) du matériau ; les électrons du matériau ne sont pas excités et restent dans la bande de valence.
- **Si $h\nu = E_g$** : l'énergie des photons incidents est suffisante pour exciter les électrons de la bande de valence et les faire passer dans la bande de conduction en laissant un trou derrière eux.
- **Si $h\nu > E_g$** : les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction. L'excédent d'énergie ($h\nu - E_g$) est perdu par thermalisation de l'électron dans la bande de conduction, ce qui a pour effet d'échauffer le matériau.

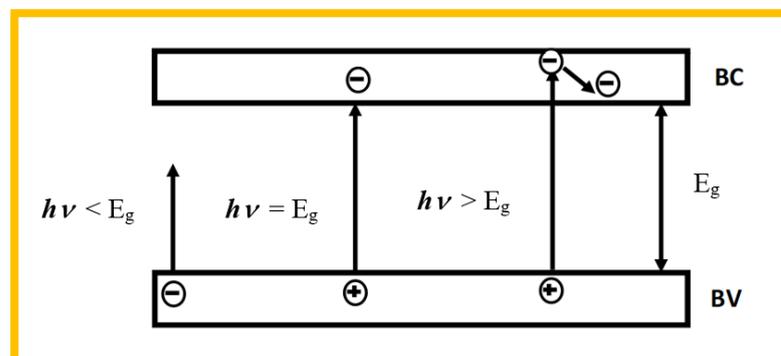


Figure I.1 Schéma des interactions entre un matériau semiconducteur et des photons d'énergie inférieure, égale et supérieure à l'énergie de bande interdite E_g du matériau.



Dans le cas où l'énergie des photons incidents est supérieure ou égale à E_g , des paires électron-trou sont donc disponibles pour participer à la conduction électrique. Ces porteurs sont ensuite séparés grâce à la mise en contact d'un semiconducteur de type p et un semiconducteur de type n. Une telle structure est appelée jonction p-n. La jonction p-n peut être une homojonction ou une hétérojonction. Une homojonction est une interface entre une zone p et une zone n d'un même semiconducteur, comme le silicium. Dans le cas de l'hétérojonction, la zone p et la zone n sont constitués de semiconducteurs différents, comme dans le cas de la cellule CIGS. La jonction p-n va induire un courant de diffusion ayant pour but d'égaliser la concentration en porteurs entre chaque région (Figure I.2).

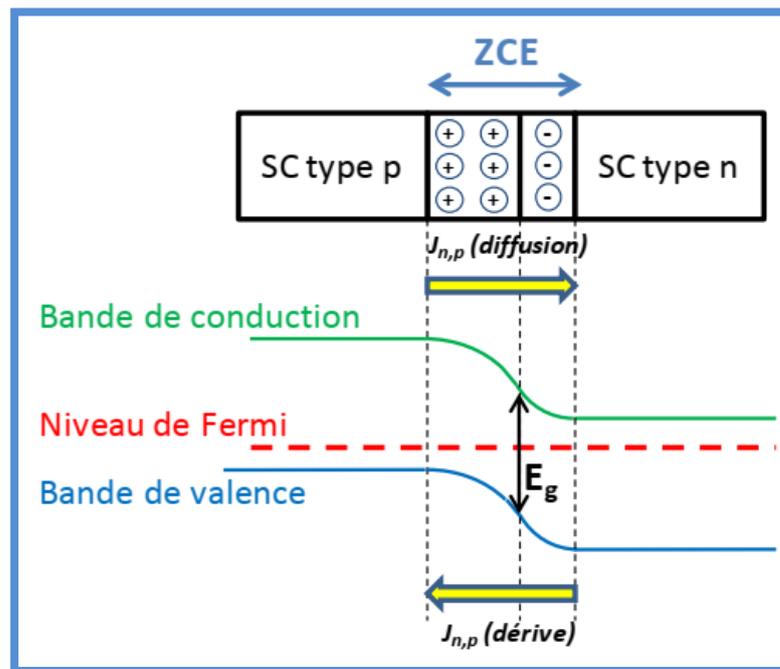


Figure I.2 Schéma de principe et diagramme de bandes d'une jonction p-n à l'équilibre.

Les électrons, porteurs majoritaires de la zone n, diffusent vers la zone p en laissant des ions positifs. Les trous, porteurs majoritaires de la zone p, diffusent vers la zone n en laissant des ions négatifs. Les porteurs de signes opposés se recombinent laissant derrière eux des impuretés ionisées fixes dans le matériau. Ces charges fixes



créent un champ électrostatique qui induit une dérive de porteurs et s'oppose au courant de diffusion. La zone proche de l'interface entre les deux semiconducteurs qui ne contient plus de charges libres et où règne le champ électrostatique est qualifiée de zone de charge d'espace (ZCE).

Lorsqu'un photon est absorbé au niveau de la ZCE, une paire électron-trou est créée. Ces porteurs de charge sont soumis au champ électrostatique régnant dans la ZCE : l'électron diffuse vers la région de type n et le trou vers la région de type p. Les porteurs ainsi séparés pourront être collectés par des électrodes placées de part et d'autre de la jonction p-n : les contacts avant et arrière. Pour cela, la structure du dispositif ne doit pas bloquer le passage du courant par des barrières énergétiques.

Lorsque les porteurs ne sont pas séparés et collectés de manière efficace, des mécanismes de recombinaisons entre des électrons et des trous peuvent apparaître. Un électron se trouvant dans la bande de conduction retourne dans la bande de valence, éliminant ainsi le trou qu'il avait laissé. Il existe trois types de recombinaisons dans un semiconducteur (décrites sur la Figure I.3) : les recombinaisons radiatives, les recombinaisons de type Shockley-Read-Hall et les recombinaisons de type Auger.

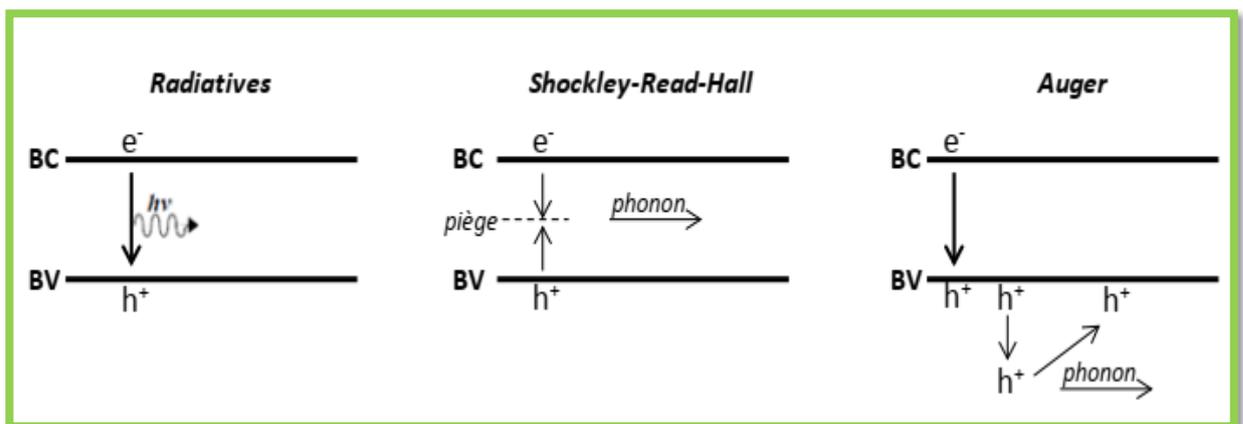


Figure I.3 Description des trois types de mécanismes de recombinaisons des porteurs.



Les recombinaisons radiatives sont les processus inverses de la génération de paires électron-trou : un électron de la bande de conduction redescend dans la bande de valence, prenant la place d'un trou. Un photon d'énergie égale à l'énergie de bande interdite est alors émis. C'est le mécanisme de recombinaison le plus important pour les semiconducteurs à gap direct.

Les recombinaisons de type Shockley-Read-Hall interviennent lorsque des défauts sont présents dans la structure cristalline du semiconducteur. Ces défauts conduisent à la formation de niveaux énergétiques intermédiaires dans la bande interdite. Si un électron et un trou se retrouvent piégés au même niveau d'énergie intermédiaire, il y a une recombinaison et émission de phonons.

Les recombinaisons de type Auger sont similaires aux recombinaisons radiatives : un électron et un trou se recombinent dans la bande de valence. L'énergie supplémentaire ne conduit pas à l'émission d'un photon, elle est transmise à un troisième porteur qui va thermaliser en émettant des phonons.

I.3 Les différentes technologies photovoltaïques :

De la première cellule PV conçue dans les laboratoires de Bell dans les années 1950 [8] à aujourd'hui, la performance des cellules solaires a bien évolué comme l'illustre le graphique du NREL [5,9]. Grâce aux nombreuses recherches internationales, la technologie PV s'est étoffée de nouveaux matériaux et nouveaux concepts. Les technologies prépondérantes sont indiquées dans le Tableau I.1, avec leurs rendements de conversion record (laboratoire (cellule) et industriel (module)). Grâce aux connaissances tirées de la microélectronique, les recherches sur le PV s'orientent à nouveau vers les cellules à base de silicium, comme celles développées par Jinko Solar dont le rendement atteint 24.79% pour une surface de 267.72 cm² [10].



Les modules PV à base de silicium (mono- et polycristallin) sont prépondérants sur le marché, avec une production avoisinante les 118 GW en 2019 [11]. Les modules de la technologie à couches minces complètent le marché mondiale (5%) avec une production qui s'élève en 2019 à 13 GW. Il s'agit de modules en silicium amorphe dont la production s'amenuise, de modules à base de CdTe principalement fabriqués par l'entreprise américaine First Solar et de modules à base de CIGS.

La présence de modules à couches minces sur le marché s'explique par certains de leurs avantages comparés aux modules fait de Si cristallin. On peut notamment citer ceux de la technologie CIGS [11] :

- + Faible coefficient de perte de puissance en température, lui conférant un avantage pour une installation dans les déserts.
- + Plus grande tolérance aux effets d'ombrage.
- + Bonne performance dans des conditions de faible luminosité.
- + Des possibilités de dépôt sur différents types de substrats (rigide, flexible...).

I.4 Configuration des cellules solaires à base de CIGS :

La configuration la plus répandue pour les cellules à base de CIGS est représentée dans la Figure I.4. Cette structure compose la plupart des cellules à hauts rendements de conversion [12]. Chaque élément représenté sur cette figure est expliqué par la suite.

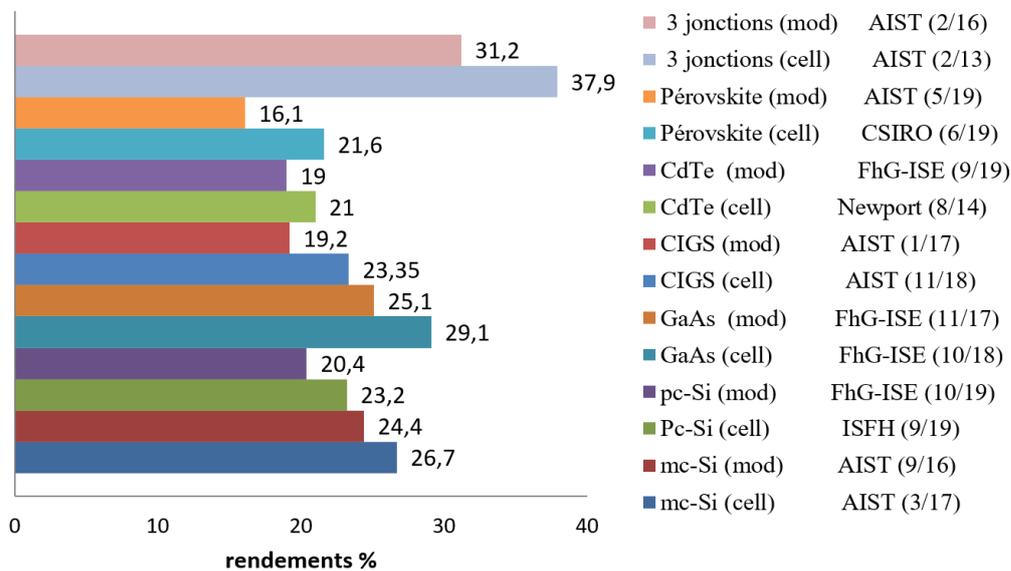
a) Le substrat :

Le verre sodocalcique (ou *soda lime glass, SLG*) s'est imposé comme le substrat standard pour la fabrication de cellules CIGS rigides en raison de ses propriétés particulièrement adaptées. Il possède une rugosité de surface très faible, favorisant la croissance de couches denses et des interfaces de qualité. Son



coefficient de dilatation thermique vaut environ $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et est donc proche de celui du CIGS, compris entre $(7 \text{ et } 11) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Ainsi, lors du dépôt de CIGS à température élevée, peu de contraintes thermiques sont générées dans la couche, ce qui diminue le risque de fissuration de celle-ci [13].

Tableau I.1 – Les différentes technologies de cellules PV, leurs rendements de conversion record, les Centres de test et Date par filière [5].



*mc-Si : silicium monocristallin ; pc-Si : silicium polycristallin ; 3 jonctions = InGaP/GaAs/InGaAs

De plus, le sodium contenu dans le verre sodocalcique diffuse en partie à travers le contact arrière pendant la croissance du CIGS. Or, il a été montré que l'apport de sodium dans le CIGS avec une concentration de l'ordre de 0.1 % atomique permet d'améliorer les performances des cellules [14]. Les substrats en verre ont également l'avantage d'être des isolants électriques, ce qui permet de réaliser l'interconnexion monolithique des cellules sans risque de court-circuit entre cellules par le contact arrière. Enfin, la transparence élevée du verre en fait un matériau adapté pour la réalisation de cellules en configuration



superstrat, pour l'élaboration de cellules bifaciales [ou encore semi-transparentes].

Le verre sodocalcique a donc de nombreux avantages, cependant des substrats alternatifs doivent être utilisés lorsque des propriétés particulières comme la légèreté ou la flexibilité mécanique sont recherchées.

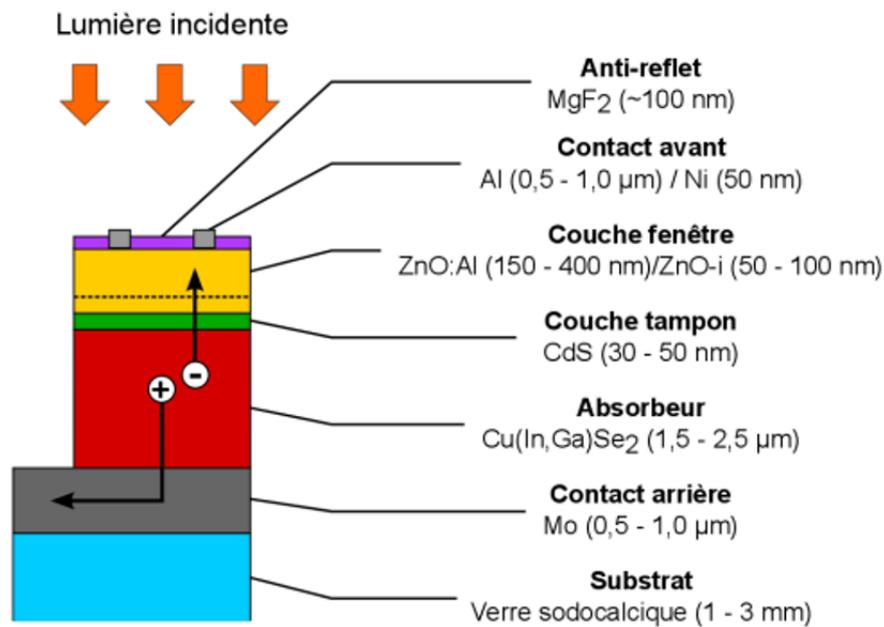


Figure I.4 Schéma de l'architecture classique d'une cellule PV à base de CIGS.

b) Le contact arrière :

Le contact arrière est généralement une couche de molybdène d'épaisseur comprise entre 0.5 et 1.0 μm déposée sur le substrat par pulvérisation cathodique. D'autres matériaux ont été étudiés, comme le tungstène, le tantale ou le niobium, mais le molybdène est le plus utilisé à ce jour pour ses propriétés physiques ainsi que pour des raisons de coût.

Le molybdène est un métal réfractaire, compatible avec les conditions de dépôt du CIGS grâce à son point de fusion élevé. De plus, il a été montré que



L'utilisation de Mo permet d'obtenir un contact ohmique entre l'électrode arrière et le CIGS grâce à la formation de MoSe_2 [15].

Enfin, la microstructure de la couche de Mo a une influence sur la diffusion du sodium depuis le verre sodocalcique au cours de la croissance du CIGS : une couche de Mo déposée par exemple par pulvérisation à basse pression d'argon est dense et limite la diffusion du sodium, tandis qu'une couche de Mo déposée avec une pression d'argon élevée est poreuse, ce qui se traduit par une augmentation de la concentration en sodium dans le CIGS. Les propriétés recherchées pour le Mo sont donc une faible résistance électrique et une réflectance typiquement élevée dans l'infrarouge, tout en permettant un apport de sodium dans le CIGS en concentration adaptée. Une bonne adhérence aux interfaces avec le substrat et le CIGS est également nécessaire.

c) L'absorbeur :

L'absorbeur en $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ est un matériau polycristallin semiconducteur. Il possède un gap direct compris entre 1.04 et 1.68 eV (correspondant respectivement aux gaps du CuInSe_2 et du CuGaSe_2 [16]) et un coefficient d'absorption élevé, de l'ordre de 10^4 à 10^5 cm^{-1} pour les longueurs d'ondes inférieures à $1.0 \mu\text{m}$. Le CIGS permet ainsi d'absorber la quasi-totalité du spectre AM1.5 avec une épaisseur de seulement 1 à $2 \mu\text{m}$.

Le CIGS peut être intrinsèquement de type n ou de type p selon sa stœchiométrie. Pour les cellules solaires, une conductivité de type p est souhaitée et est obtenue lorsque le matériau est pauvre en Cu, c'est-à-dire lorsque le rapport des concentrations atomiques $\text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga})$ est inférieur à 1. Plus de détails sur le CIGS sont donnés dans la section suivante. La concentration nette en trous (porteurs majoritaires) est de l'ordre de 10^{15} à 10^{17} cm^{-3} et la longueur de diffusion L_d des électrons (porteurs minoritaires) est de



l'ordre du micron [17]. En l'absence de polarisation extérieure, l'étendue de la ZCE est contrôlée par la concentration en défauts dopants dans chacun des semiconducteurs participant à la jonction p-n.

d) La couche tampon :

La couche tampon est un semiconducteur de type n déposé sur le CIGS, qui établit la jonction entre la région p et la région n. En raison de la nature différente des matériaux qui composent la jonction p-n (ou hétérojonction), le minimum de la bande de conduction (E_c) et le maximum de la bande de valence (E_v) de la structure présentent des discontinuités à chaque interface. Les propriétés électroniques de la couche tampon doivent permettre un décalage de bandes adapté aux interfaces absorbeur couche tampon et couche tampon, de manière à faciliter le passage des électrons photogénérés tout en limitant le courant de recombinaison [18].

De plus, environ 50% des charges générées par absorption de photons dans la couche tampon ne sont pas collectées et ne contribuent donc pas au photocourant [18]. C'est pourquoi il est nécessaire de limiter l'absorption dans la couche tampon en utilisant un matériau à gap élevé et de faible épaisseur. Le matériau le plus utilisé pour la couche tampon est le CdS déposé en bain chimique avec une épaisseur comprise entre 30 et 50 nm. Son gap est d'environ 2.4 eV.

Le bain chimique participe également à l'obtention d'une hétérojonction de qualité parce qu'il permet un recouvrement conforme du CIGS par le CdS et parce que l'ammoniaque présent en solution désoxyde le CIGS avant que le CdS ne se forme. Le CdS a permis d'atteindre des rendements élevés mais il tend à être remplacé par des matériaux sans cadmium, en raison de sa toxicité, et à gap plus élevé (In_2Se_3 , ZnS, Zn(S,O), Zn(S,O,OH), $(\text{Zn,Mg})\text{O}$) pour minimiser les



pertes optiques . Le groupe Solar Frontier a par exemple obtenu des rendements supérieurs à 20 % avec une couche tampon en Zn(S,O,OH) déposée par CBD [19].

e) La couche fenêtre :

La couche fenêtre est constituée d'une fine couche en ZnO non dopé (ZnO-i) sur laquelle est déposée une couche transparente conductrice pour assurer le transport latéral des charges électriques. Le ZnO possède un gap de 3.3 eV. Lorsqu'il est déposé sur une couche tampon en CdS, le décalage de E_c à l'interface couche tampon/couche fenêtre est négatif et vaut environ -0.4 eV. Les électrons photogénérés n'ont donc pas de barrière de potentiel à franchir. Plusieurs effets bénéfiques ont été attribués au ZnO-i. Il permet d'éviter les courts-circuits qui peuvent survenir entre le CIGS et la couche conductrice supérieure en cas de mauvais recouvrement du CIGS par la couche tampon. Il permet également de diminuer les effets liés aux variations de composition de l'absorbeur sur les performances des cellules [19].

La couche transparente conductrice est généralement un oxyde transparent conducteur (TCO) fortement dopé n, comme le ZnO:Al (AZO) ou l' $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (ITO), mais d'autres matériaux peuvent être utilisés pour gagner en transparence et/ou en flexibilité mécanique (graphène, nanofils métalliques).

f) Le contact avant :

Le contact en face avant des cellules est réalisé via des grilles métalliques dont la forme, définie par masquage mécanique est optimisée de manière à faciliter le transport latéral des charges électriques tout en minimisant l'ombrage des cellules. Les grilles métalliques sont généralement constituées



d'une couche de Ni de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur déposée sur le TCO, et d'une couche d'Al de 0.5 à 1.0 μm d'épaisseur. Le Ni améliore l'adhérence des grilles et permet d'éviter l'oxydation de l'Al par l'oxygène du TCO.

g) La couche anti-reflet :

Une couche anti-reflet peut être déposée sur la structure de manière à diminuer les pertes optiques et ainsi générer un plus grand nombre de paires électrons-trous qui pourront contribuer au courant électrique. Le principe est de déposer un matériau d'indice de réfraction compris entre celui de l'air et celui de la couche fenêtre avec une épaisseur fixée de façon à ce que les faisceaux réfléchis aux interfaces air/antireflet et anti-reflet/TCO s'annulent par interférences destructives. La couche anti-reflet est généralement en MgF_2 et a une épaisseur de l'ordre de 100 nm [20].

I.5 Propriétés du CIGS :

I.5.1 Propriétés structurales :

Le CuInSe_2 cristallise sous différentes structures dérivées de la structure ZnS-blende (ou sphalérite). Celle-ci est constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés, l'un constitué de cations Zn^{2+} , l'autre d'anions S^{2-} , et décalés l'un par rapport à l'autre d'un vecteur $(1/4 ; 1/4 ; 1/4)$. Dans le cas du CuInSe_2 , les cations Zn^{2+} de la structure ZnS-blende sont remplacés par les deux cations Cu^+ et In^{3+} et le soufre est remplacé par le sélénium. Différents agencements de ces cations conduisent à différentes structures de CuInSe_2 , représentées sur la Figure I.5.



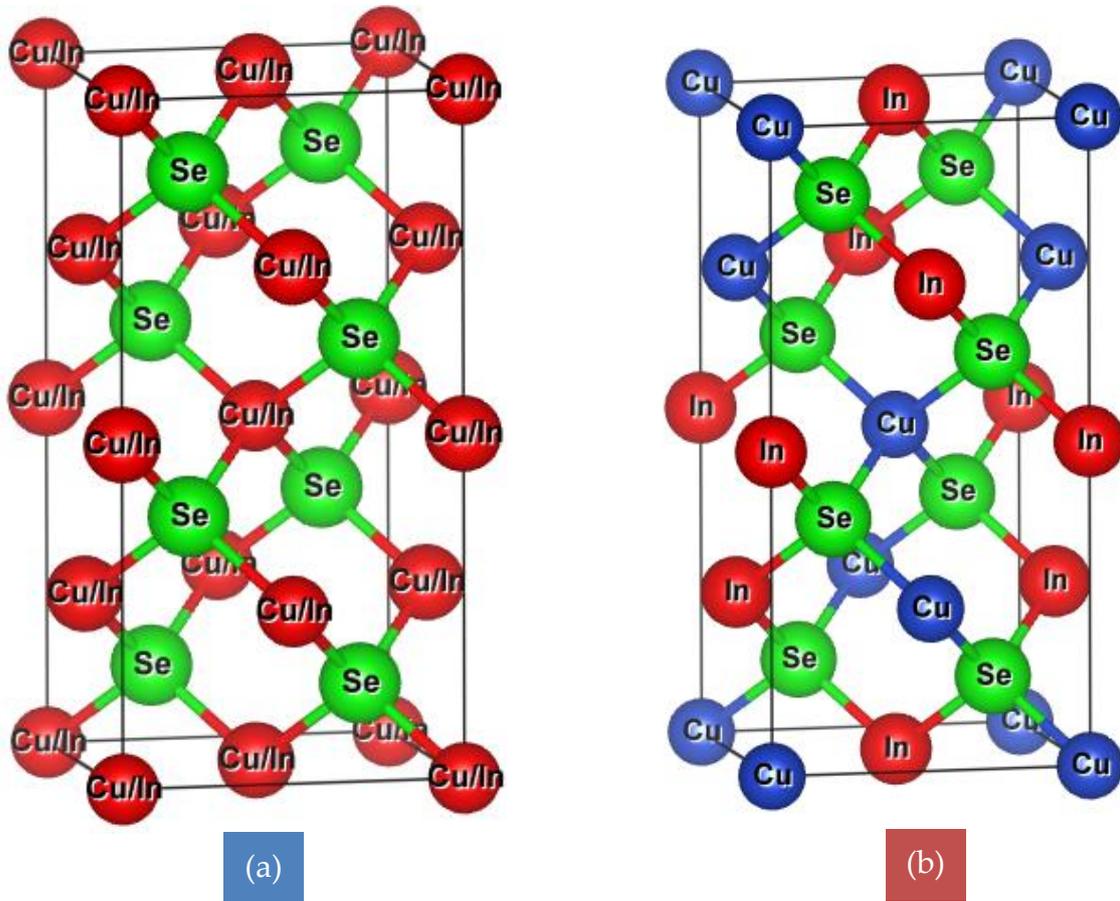


Figure I.5 Structures cristallographiques du CuInSe_2 . (a) Sphalérite ; (b) Chalcopyrite.

- ❖ La structure sphalérite $\delta\text{-CuInSe}_2$: les ions Cu^+ et In^{3+} sont répartis de façon aléatoire sur les sites cationiques (Figure I.5-a).
- ❖ La structure chalcopyrite $\alpha\text{-CuInSe}_2$: les ions Cu^+ et In^{3+} sont répartis de façon ordonnée dans les sites cationiques. Cet agencement conduit à un doublement du paramètre de maille selon la direction (001), et la symétrie de la structure passe de cubique à une quadratique (deux mailles de zinc-blende), dans laquelle chaque plan (001) est constitué d'un réseau ordonné de Cu^+ et In^{3+} (Figure I.5-b). La présence de deux cations différents induit une légère



déformation de la structure par rapport à la structure ZnS-blende, et le rapport c/a est donc différent de 2.

Le CIGS employé dans les dispositifs photovoltaïques est une couche mince polycristalline. Dans la majorité des cas, les plans cristallins parallèles à la surface sont des plans (112) et (220/204) (et dans une moindre mesure, les plans (116/312)). En effet, dans le CIS pur la distance interréticulaire des plans (220) est inférieure à celle des plans (204). Dans le cas du CGS pur, c'est l'inverse. La variation de composition du CIGS entraîne une variation des distances interréticulaires entre ces deux extrêmes. Ainsi, pour des compositions proches de $x = 0.3$, $d_{220} \approx d_{204}$ (Figure I.6). La notation des plans (116/312) s'explique de la même manière [21].

L'orientation cristalline du CIGS dépend fortement des conditions dans lesquelles il est élaboré, mais aussi des propriétés du substrat. La plupart des études montrent que l'orientation (220/204) permet d'obtenir de meilleures performances photovoltaïques.

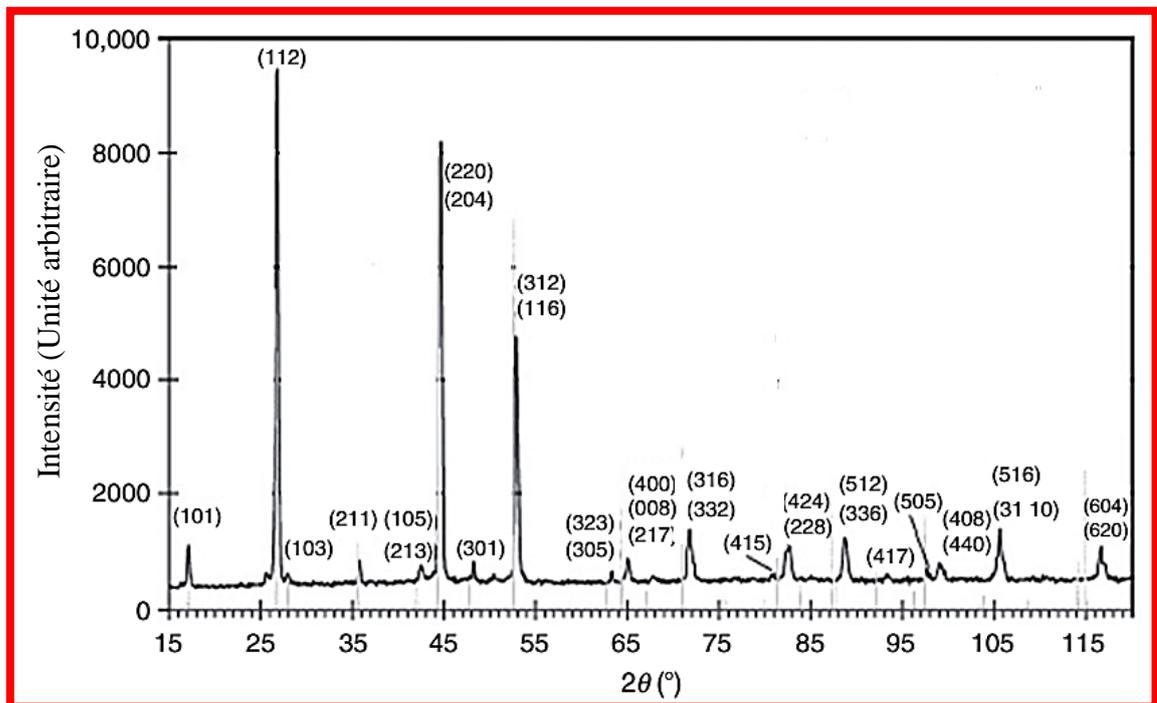
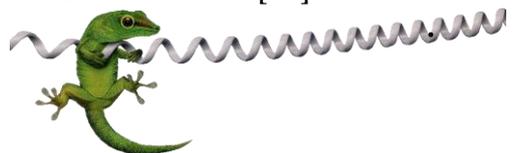


Figure I.6 Diffractogramme des rayons X de $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ [22].



Il n'existe actuellement pas d'explication claire à cet effet. Il a été montré qu'une orientation préférentielle en (220/204) permet aux atomes de Cd de mieux diffuser dans le CIGS lors du dépôt de la couche de CdS. Cela peut avoir pour effet de générer une couche d'inversion dans le CIGS (jonction enterrée), améliorant la qualité de la diode. D'autres études avancent plus généralement que l'orientation (220/204) permet de former une interface CdS/CIGS avec moins de défauts [22].

Les paramètres de maille sont contrôlés par la composition du ternaire (CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 , CuGaS_2 , ...). Pour les chalcopyrites intégrant les atomes les plus petits (Ga au lieu de In, S au lieu de Se), la maille cristalline se contracte, donc le paramètre de maille a diminué (Figure I.7) [23], et inversement pour les atomes plus gros. Les variations de composition ont également une influence sur les valeurs de bande interdite. Les énergies des bandes interdites varient entre 1.0 eV pour le CuInSe_2 et 2.40 eV pour le CuGaS_2 .

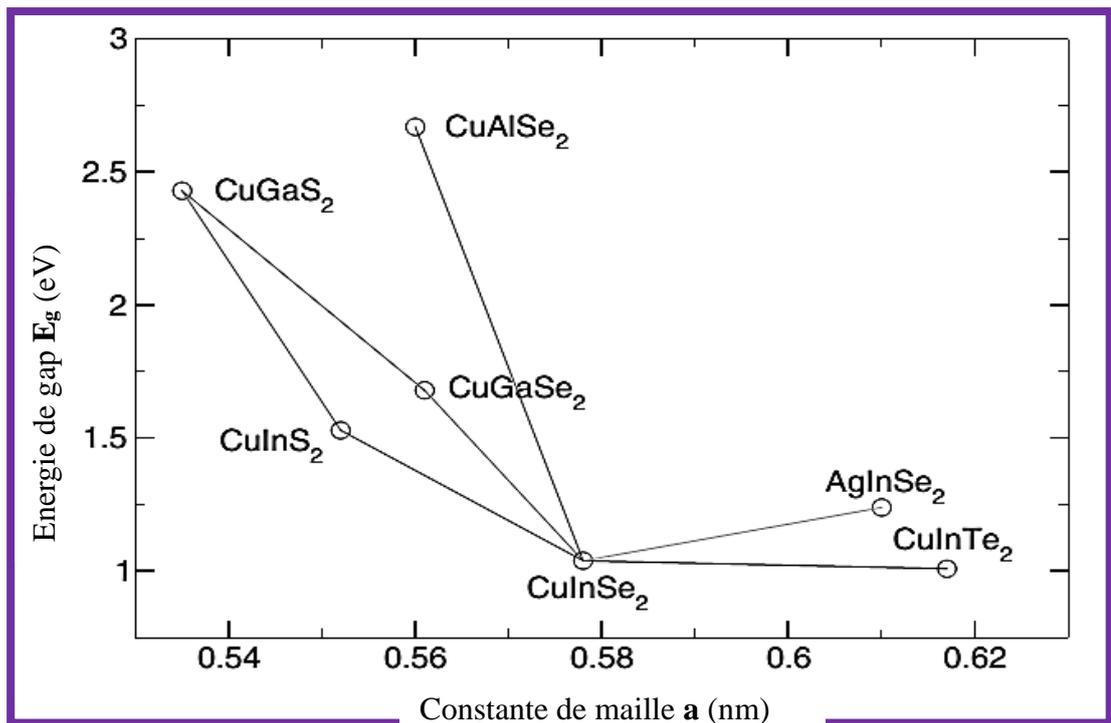


Figure I.7 Largeurs de bande interdite et paramètre de maille de certaines chalcopyrites [23].



I.5.2 Diagramme de phase pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$:

La structure chalcopyrite correspond à la phase α du système Cu-In-Se. La Figure I.8 montre le diagramme pseudo-binaire $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ [24]. Sachant que le sélénium est généralement apporté en excès lors des procédés d'élaboration du CIS, c'est essentiellement le taux de Cu qui détermine le type de phases formées. A la température ambiante, la phase α -CIS correspond à une concentration en Cu comprise entre 24% et 24.5% atomiques. Ce domaine s'étend lorsque la température augmente jusqu'à environ 600°C.

Au-delà de 700°C, une phase désordonnée de type sphalérite (δ -CIS) apparaît. Cette dernière diffère de la phase chalcopyrite du fait que les sites des cations sont aléatoirement occupés par le Cu ou l'In. Cela signifie que dans les proportions exactes correspondant à la stœchiométrie du CuInSe_2 (25% de Cu), un mélange de α -CIS et de Cu_2Se est obtenu, et de même pour les taux de cuivre supérieurs. Cette configuration n'est pas souhaitable pour réaliser des dispositifs photovoltaïques car la présence de phases du type Cu_{2-x}Se conductrices aux joints de grain du CIS peut être la source de courts-circuits.

Le domaine de phases β est dû à la présence de défauts ordonnés dans la structure chalcopyrite α -CIS. C'est pourquoi ces phases sont appelées "phases OVC" (Ordered Vacancy Compound). Il a été démontré théoriquement que ces défauts ordonnés sont majoritairement des ensembles neutres du type $(2V_{\text{Cu}}+\text{In}^{2+\text{Cu}})$, car leur formation est énergétiquement favorable. Les phases OVC peuvent être considérées comme des répétitions périodiques d'un défaut $(2V_{\text{Cu}}+\text{In}^{2+\text{Cu}})$ toutes les n mailles élémentaires de α -CIS. Le Tableau I.2 présente les phases OVC observées en fonction de n .

La plupart des phases OVC possèdent une structure cristalline chalcopyrite similaire au CIS. Ces défauts, et plus particulièrement les V_{Cu} , participent au dopage p



du CIGS [25]. Pour ces raisons, le CIGS est considéré comme étant un matériau ayant une grande capacité à rester stable sur de larges gammes de composition, essentiellement dans le domaine pauvre en Cu (taux de cuivre inférieur à 25%).

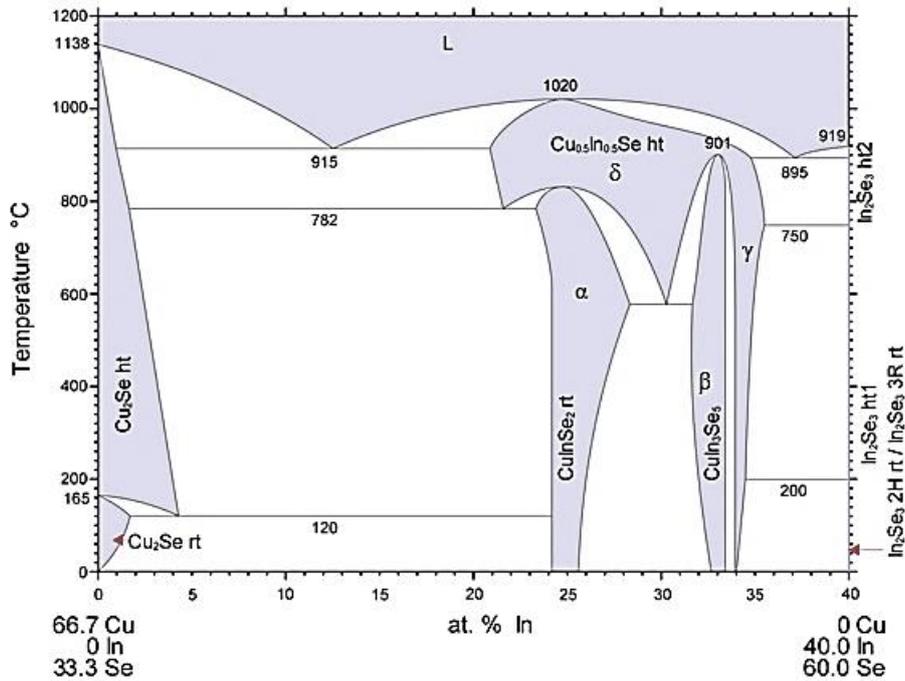


Figure I.8 Diagramme de phase pseudo-binaire de $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ [24].

Tableau I.2 - Composés OVC en fonction du nombre n de mailles élémentaires de α -CIS [25].

n	Composé
4	CuIn_5Se_8
5	CuIn_3Se_5
6	$\text{CuIn}_7\text{Se}_{12}$
7	$\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$
8	$\text{Cu}_4\text{In}_9\text{Se}_{16}$
9	$\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$
10	$\text{Cu}_7\text{In}_{11}\text{Se}_{20}$
11	$\text{Cu}_4\text{In}_6\text{Se}_{11}$



I.5.3 Propriétés optiques :

Le rendement des cellules solaires dépend principalement de la lumière absorbée par la couche absorbante. Du point de vue technologique la couche absorbante doit avoir un gap optimal pour absorber la plus large gamme des longueurs d'ondes du spectre solaire avec un coefficient d'absorption élevé.

Le CuInSe₂ se distingue des autres matériaux photovoltaïques (CdTe, GaAs, CdS, etc...) par un coefficient d'absorption très élevé, plus de 10⁵ cm⁻¹ dans le domaine du visible et le proche infrarouge (Figure I.9) [21]. De plus, le CuInSe₂ a une bande interdite à transition directe de l'ordre de 1.04 eV. Dans beaucoup d'études, il a été constaté que la relation entre le gap optique E_g et le coefficient d'absorption α est comme suit [25] :

$$\alpha = \frac{A(E - E_g)^{1/2}}{E}$$

où E_g l'énergie de la bande interdite et A est une constante.

La variation de E_g avec la température suit la relation suivante [26] :

$$E_g = E_g(T_0) - \frac{aT^2}{b + T}$$

où T₀ est la température ambiante, a et b des constantes, en général dE_g/dT = -2.10⁻⁴ [26].

Des mesures d'ellipsométrie sur des échantillons monocristallins ont été réalisées et les fonctions diélectriques ont été obtenues avec l'indice de réfraction complexe pour des polarisations différentes. A partir de ces mesures une valeur de largeur de bande interdite de 1.04 eV de CuInSe₂ a été déterminée.

Une étude similaire a été faite sur des lingots polycristallins de Cu(In,Ga)Se₂ ayant des compositions différentes de x = Ga/(Ga + In) à 1. Des courbes décrivant



l'indice de réfraction complexe, n_c , pour des échantillons avec $x = 0$ et 0.2 sont reproduites dans la Figure I.10. L'indice de réfraction complexe peut être utilisé pour calculer d'autres paramètres optiques tel que le coefficient d'absorption.

$$n_c = n_r + ik$$

$$\alpha = 4\pi k/\lambda$$

où n_r est l'indice de réfraction, k l'indice d'extinction et λ est la longueur d'onde.

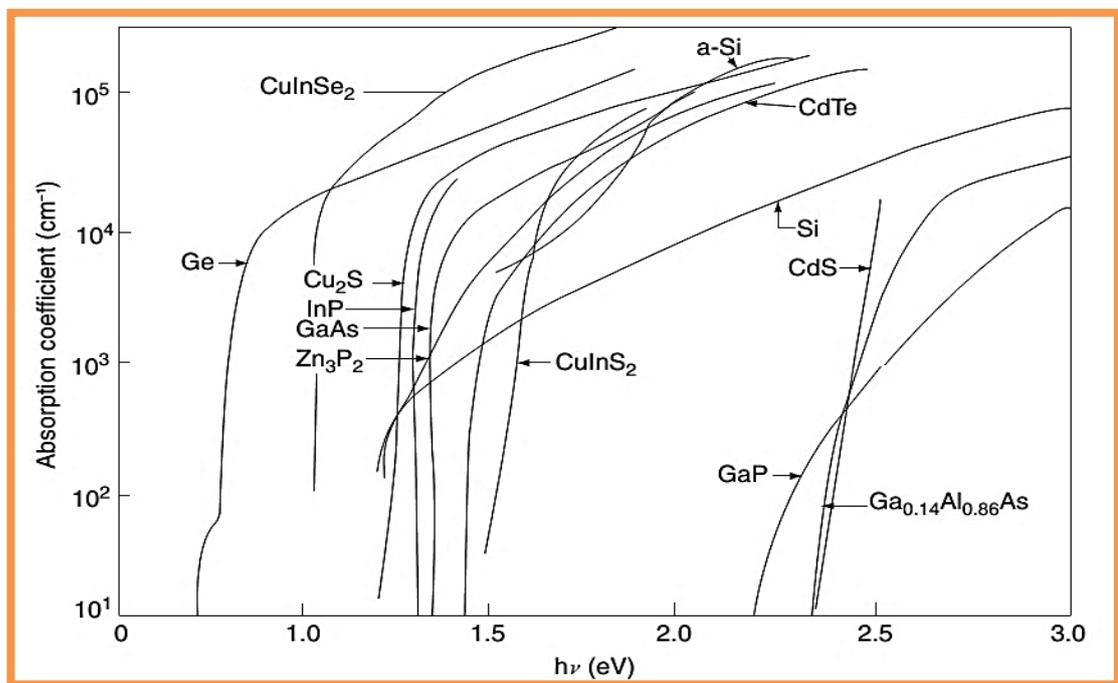


Figure I.9 Coefficient d'absorption de quelques matériaux utilisés dans la fabrication de cellules solaires en couches minces [21].

I.5.4 Propriétés électriques :

I.5.4.1 Structure des bandes :

Le CuInSe_2 et le CuGaSe_2 sont des semiconducteurs possédant, respectivement, des gaps directs de 1.0 eV et 1.68 eV. Cette différence est majoritairement liée à une différence du minimum de la bande conduction (E_c). Le CIGS est une alternative solide



à ces deux matériaux. Le rapport $x = [\text{Ga}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ détermine le taux d'atomes de gallium qui remplacent les atomes d'indium dans la structure. La largeur de la bande interdite du CIGS varie en fonction de x entre les valeurs du CIS pur et du CGS pur, suivant la loi suivante [27] :

$$E_g = 1.035 + 0.65x - 0.264x(1-x)$$

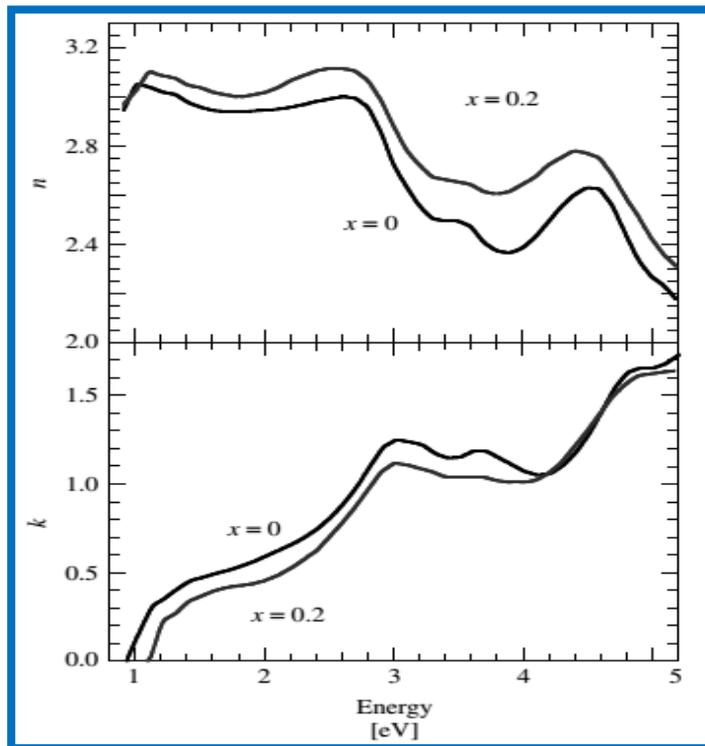


Figure I.10 L'indice de réfraction complexe pour CuInSe_2 et $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ [26].

La valeur optimale de E_g dépend de plusieurs facteurs. Du point de vue de l'absorption des photons, il est préférable d'avoir une valeur de E_g réduite, permettant d'absorber un spectre plus large (plus grandes longueurs d'onde). Il en résulte un courant plus important délivré par la cellule solaire. Cependant, c'est la valeur de E_g qui détermine la tension maximale délivrée par la cellule. Afin de maximiser le rendement de conversion, il est donc nécessaire d'obtenir un compromis idéal entre le courant et la tension [27].



La plupart des résultats expérimentaux publiés dans le domaine des cellules CIGS montrent que les meilleurs rendements sont obtenus avec un gap d'environ 1.2 eV, ce qui correspond à un taux de Ga proche de 30%. La présence d'un gradient de concentration en Ga dans l'absorbeur permet donc d'obtenir une variation de la bande interdite dans l'épaisseur du matériau (Figure I.11).

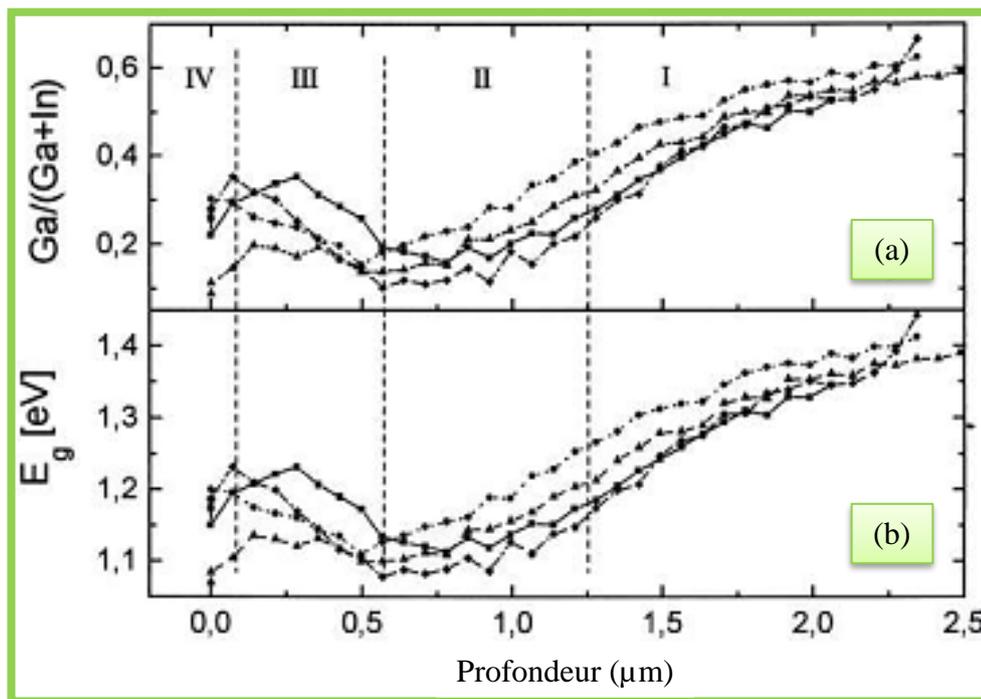


Figure I.11 (a) Profils Auger en profondeur, et (b) Valeurs de la bande interdite [28].

Ce gradient de gap fait l'objet de nombreuses études dans le domaine du CIGS. En effet, il peut être contrôlé dans les procédés de dépôt de CIGS tels que la co-évaporation en 3 étapes. Cependant, il a aussi été démontré qu'en présence de trop forts gradients de Ga, la position au gap minimum peut agir comme barrière aux électrons et comme source de recombinaisons. L'optimisation des gradients de concentration en Ga fait donc partie des points clés pour atteindre de hauts rendements de conversion avec des cellules à base de CIGS [28].



I.5.4.2 Type de conductivité :

Conformément au diagramme de phase, le CuInSe_2 est formé pour une composition en cuivre comprise entre 24 et 24.8% à température proche de l'ambiante. Le α -CIS est donc légèrement sous-stoechiométrique en cuivre et présente des lacunes de cuivre V_{Cu} . Selon le modèle de Neumann [29], ces défauts chargés négativement confèrent au CuInSe_2 une conductivité de type p du fait de leur niveau accepteur peu profond. Toutefois, les lacunes de cuivre peuvent être comblées par de l'indium pour créer les défauts In_{Cu} chargés positivement et possédant un niveau donneur également peu profond. Le dopage par les lacunes V_{Cu} se trouve alors plus ou moins compensé selon la quantité de défauts In_{Cu} . Il est aussi possible que les deux types de défauts coexistent et s'organisent pour former le complexe électriquement inactif ($2V_{\text{Cu}}+\text{In}_{\text{Cu}}$) de faible enthalpie de formation.

Toutefois, la formation des défauts In_{Cu} est énergétiquement moins favorable que celle des lacunes de cuivre et reste limitée tant que le CuInSe_2 n'est que peu déficient en cuivre. Ces défauts sont donc aisément compensés par des lacunes de cuivre via la formation du complexe ($V_{\text{Cu}}-\text{In}_{\text{Cu}}$) et le α -CIS conserve des propriétés électriques relativement stables pour de faibles écarts à la stoechiométrie ($0.7 < \text{Cu}/\text{In} < 1$). Selon la température, lorsque la composition devient largement déficitaire en cuivre, la phase α -CIS tolère plus ou moins de défauts avant de se réorganiser en β -CIS de type n. Il existe donc une transition électrique pour laquelle la déficience en cuivre est si importante que les lacunes de cuivre V_{Cu} ne suffisent plus à compenser la présence des défauts In_{Cu} formés. Le CuInSe_2 acquiert alors une conductivité de type n.

La phase β -CIS est largement sous-stoechiométrique en cuivre. Selon le modèle des défauts intrinsèques de Neumann, la quantité de lacunes de cuivre y est importante mais insuffisante pour compenser électroniquement les défauts In_{Cu}



présents. Ceci peut expliquer pourquoi le CuIn_3Se_5 possède toujours une conductivité de type n. A l'opposé, une sur-stœchiométrie en cuivre (i.e. $> 24.8\%$ at.) entraîne la précipitation du composé Cu_2Se qui est dégénéré de type p.

Au fait, une évolution du comportement électrique a été observée lors de l'incorporation de gallium. En effet, la présence de gallium renforce le dopage p du $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ et semble réduire la formation des ODC. Ceci s'explique par la formation énergétiquement moins favorable du défaut Ga_{Cu} par rapport au défaut In_{Cu} [30], tandis que l'énergie de formation de V_{Cu} est environ la même dans CuGaSe_2 que dans CuInSe_2 . Ainsi, dans le CuGaSe_2 , les lacunes de cuivre sont toujours largement prédominantes et explique que le matériau démontre invariablement un dopage p quelle que soit sa stœchiométrie [30]. La Figure I.12 résume les principales caractéristiques électriques des composés du diagramme de phase $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$.

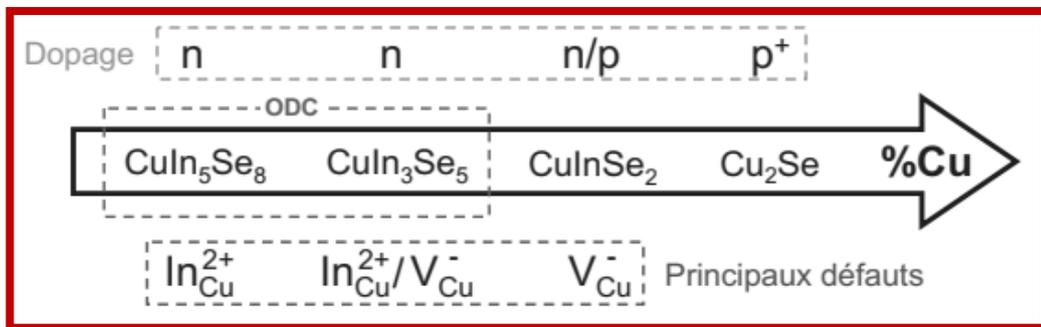


Figure I.12 Type de dopage et principaux défauts présents dans les composés du diagramme de phase $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$ [30].

I.6 Méthodes de croissance du matériau CIGS :

De nombreux procédés de fabrication ont été étudiés pour la fabrication de couches minces de CIGS. Pour être industriellement viables, ces techniques doivent être rapides à bas coûts et doivent garantir une grande homogénéité de dépôt ainsi



qu'un taux de reproductibilité élevé. Comme énoncé dans auparavant, une couche de seulement 1 μm de CIGS est suffisante pour absorber la quasi-totalité du spectre solaire mais sa composition doit être scrupuleusement contrôlée en respectant les bornes fixées par le pseudo-diagramme binaire du système $\text{Cu}_2\text{Se}-(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$.

I.6.1 Croissance en massif (méthode de Bridgman) :

Le creuset doit être placé dans un gradient thermique où le matériau est contenu dans le creuset à la fusion. Ensuite, l'abaissement progressif de la température du four permet la cristallisation de ce matériau. Si la vitesse de cristallisation dépend du gradient de températures S_1 et S_2 (S_1 et S_2 points à l'interface solide-liquide, respectivement), on a donc la vitesse de croissance qui est donnée par :

$$\text{Vitesse de croissance} = \frac{\text{Vitesse de refroidissement}}{\text{Gradient de température}}$$

Dans le cas des matériaux volatils, on opère dans une enceinte fermée telles que les ampoules scellées. La température du point le plus froid de l'ampoule détermine la tension de vapeur de l'élément volatil.

Pour obtenir des résultats convenables avec cette méthode, il est nécessaire d'avoir dans le four des surfaces isotherme les plus planes possibles ou encore légèrement connexes afin que la surface du solide soit connexe par rapport au liquide. Il est aussi important que la vitesse de cristallisation soit la plus lente possible pour éviter les surfusions constitutionnelles. Les vitesses utilisées en général sont inférieures à 0.5 cm par heure.



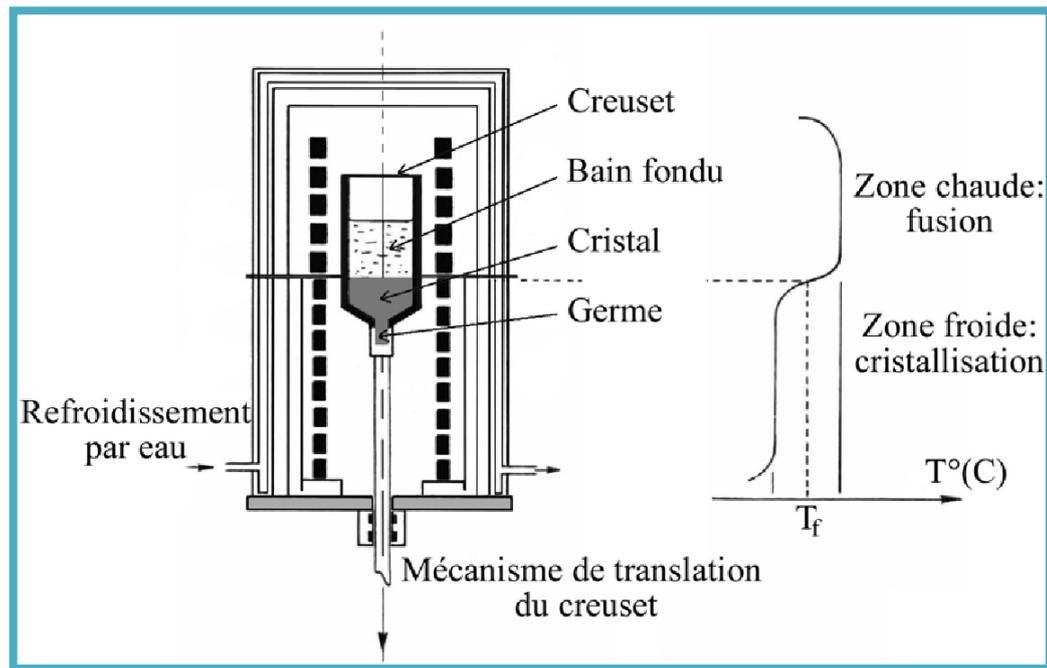


Figure I.13 Croissance en massif du cristal (méthode de Bridgman).

La croissance des matériaux (CIGS) se fait à partir d'éléments de grande pureté Cu (99.999%), In (99.99%), Ga (99.9999%) et Se (99.999%) généralement à 1100°C pendant 24 heures, suivie d'une diminution à 950°C pour 24 heures. Un taux de refroidissement de 25°C par heure doit être appliqué de 950°C jusqu'à la température ambiante. La structure cristalline et la constante du réseau du cristal (CIGS) obtenues peuvent être déterminées par la méthode de diffractométrie des poudres aux rayons X [31].

I.6.2 Croissance en couches minces :

Ces techniques de dépôt peuvent se diviser en deux catégories :

- ✚ Un dépôt simultané possible des éléments Cu-In-Ga-Se à chaud : alors la croissance cristalline du matériau CIGS peut être contrôlée pendant le procédé. Les techniques correspondantes sont la co-évaporation et la co-pulvérisation.



- ✚ Un dépôt à froid, suivi d'un recuit. C'est le cas de l'électrodéposition, des techniques par impression, qui nécessitent un recuit pour obtenir un absorbeur avec une cristallinité suffisante et de bonnes propriétés optoélectroniques.

Les techniques de dépôt sous vide sont les techniques qui permettent actuellement d'obtenir les meilleurs rendements de cellules. Ce sont les techniques déjà présentes industriellement.

I.6.2.1 Evaporation à partir des sources élémentaires :

La co-évaporation est une méthode de dépôt physique par phase vapeur (PVD, Physical Vapor Deposition). Les matériaux purs à déposer sont placés sous forme solide dans des creusets portés à haute température. La température des creusets conditionne les flux de vapeur de chaque élément et donc la composition du dépôt. Un vide est nécessaire pour permettre aux flux de vapeur d'atteindre le substrat et pour éviter les impuretés. Le substrat est chauffé en face arrière (par le dessus) à travers un hublot par un four RTP (*Rapid Thermal Process*) à une température permettant la diffusion des éléments et le contrôle de la croissance cristalline du matériau au fur et à mesure de l'arrivée des vapeurs réactives. Un schéma du montage est présenté dans la Figure I.14.

La co-évaporation sous vide de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ avec un gradient du rapport $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ en profondeur a permis récemment d'obtenir des cellules avec un rendement de 23.4% au NREL (National Renewable Energy Laboratory) [9] et un rendement de $23.35\% \pm 0.5$ pour AIST (Japanese National Institute of Advanced Industrial Science and Technology). Il reste encore un écart par rapport au rendement théorique maximal qui est de 30% [9].



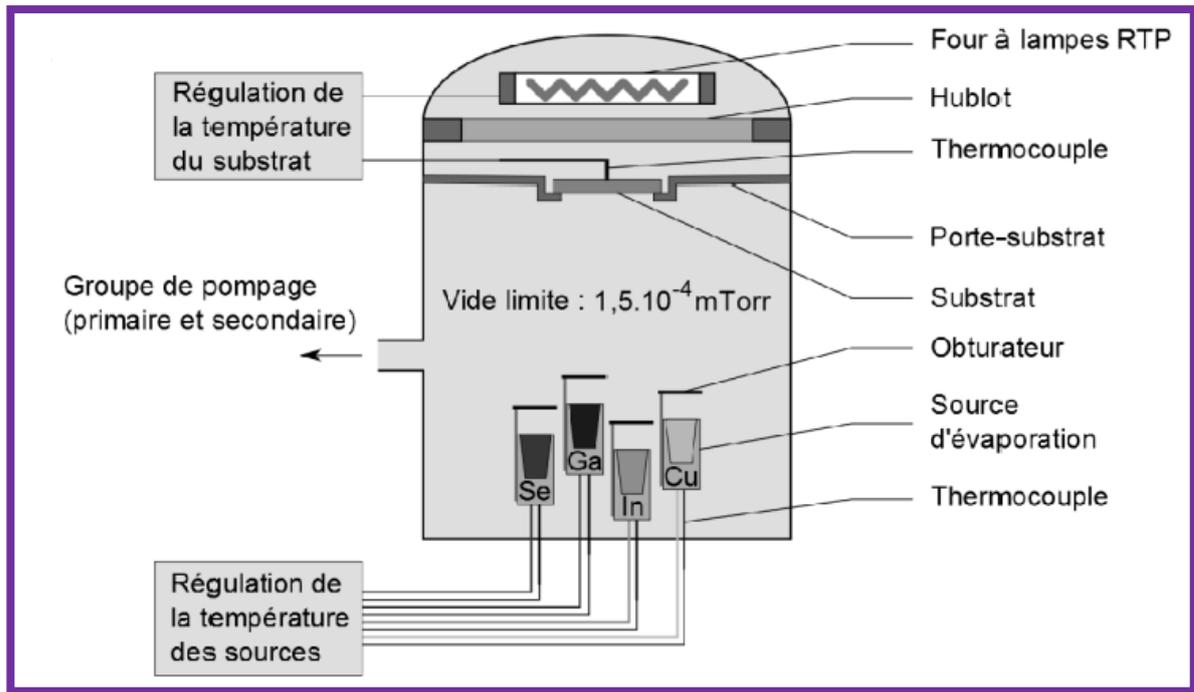


Figure I.14 Schéma du procédé de co-évaporation pour la synthèse de couches minces de CIGS à partir de sources élémentaires Cu, In, Ga et Se [21].

En faisant varier les flux de chaque élément, on peut modifier et contrôler la composition du dépôt. La figure I.15 présente les 4 principales variantes du dépôt par co-évaporation qui permettent d'obtenir des absorbeurs de grande qualité. Dans chaque cas, un flux de sélénium constant est utilisé (non indiqué sur la figure) et la couche finale est déficitaire en cuivre avec un ratio $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ de l'ordre de 0.8-0.9. Pour le dépôt d'une couche de $2 \mu\text{m}$, la durée de la co-évaporation peut varier de 10 à 90 minutes suivant les vitesses d'effusion employées.

- ✚ La première méthode est la plus simple à mettre en place et consiste en un dépôt à flux constant de tous les composés [32] (Figure I.15-a) ;
- ✚ Beaucoup plus utilisée, une deuxième méthode consiste à régler les flux de façon à créer tout d'abord un excès de cuivre lors de la croissance du $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ avec la formation de composés binaires de type Cu_xSe [33] et



par la suite un excès d'indium et de gallium en fin de dépôt permettant d'obtenir la composition déficitaire en cuivre voulue. Une taille de grain plus importante et de meilleures performances optoélectroniques ont été observées dans le cas de matériau CuInSe_2 et attribuées à cet excès de cuivre au début du dépôt [34]. Cependant cet effet n'est pas généralisé et pourrait être impacté par la température du substrat ainsi que par la présence de sodium et de gallium [32] (Figure I.15-b) ;

✚ Le troisième procédé, illustré dans la figure I.15-c, est un dépôt séquentiel où l'indium et le gallium sont déposés indépendamment du cuivre. Proposé pour la première fois en 1994 par Kessler et al. [35], il est composé d'une première étape où le substrat est maintenu à basse température (350°C) avec la formation d'un complexe $(\text{In,Ga})_x\text{Se}_y$. Puis le substrat est porté à haute température (550°C) et le cuivre seul est déposé jusqu'à obtenir une couche de composition stœchiométrique ou riche en cuivre. Une dernière étape dépose l'indium et le gallium, toujours sous un excès de sélénium, afin d'obtenir une composition déficitaire en cuivre. Les trois couches interdiffusent pour créer un quaternaire $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ à larges grains [36] présentant un double gradient de gallium : le taux de gallium, élevé à l'interface avec le molybdène, diminue petit à petit lorsqu'on s'en éloigne, pour finalement ré-augmenter en extrême surface de la couche [37].

✚ La dernière méthode, présentée dans la figure I.15-d, est un procédé de production en ligne où le substrat est dirigé vers un flux constant de cuivre, indium et gallium. L'avantage de cette technique est de pouvoir ajuster facilement la composition, et d'obtenir des films de haute cristallinité avec peu d'impuretés. Mais le changement d'échelle pour obtenir de grands panneaux reste difficile, et la technique est coûteuse en énergie à cause du vide poussé (de l'ordre de 10^{-8} mbar). De plus, elle ne permet qu'une



utilisation partielle des matériaux utilisés dans les creusets d'évaporation puisque le matériau se dépose aussi sur les parois de l'évaporateur.

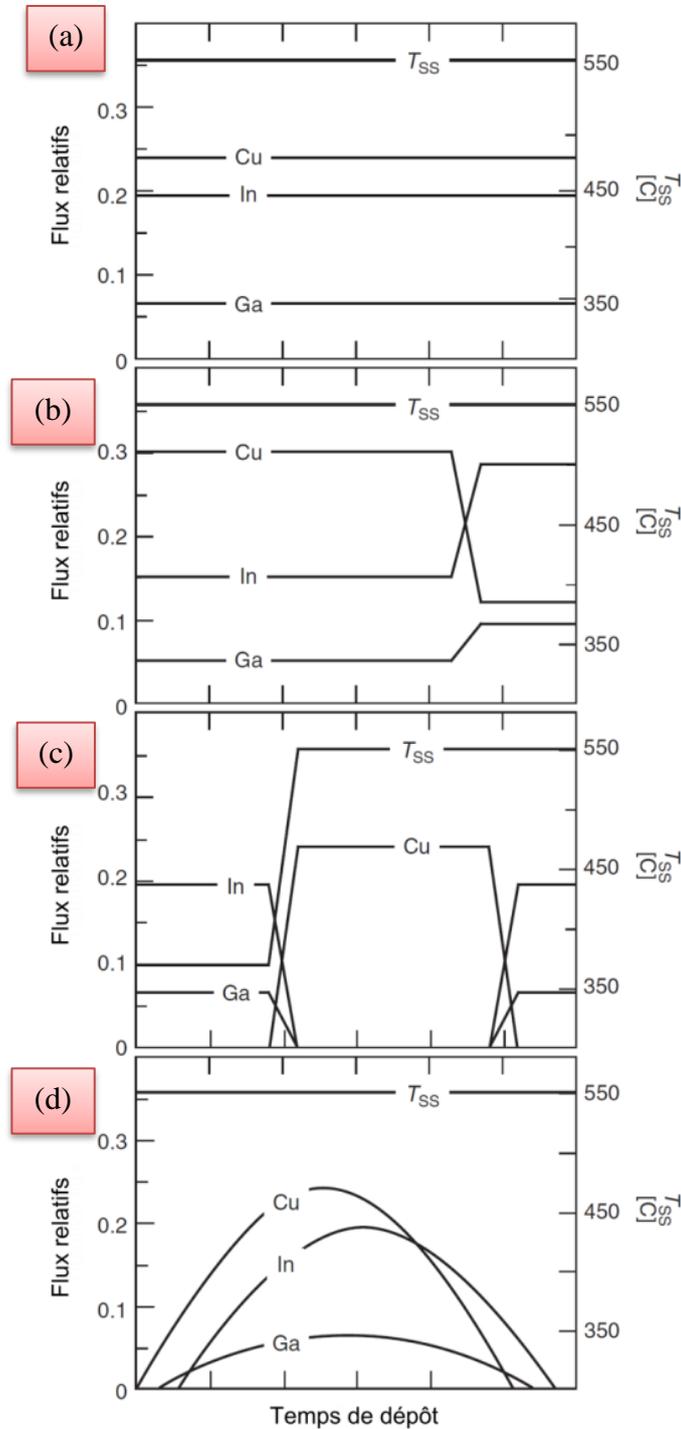


Figure I.15 Flux de métaux et profil de température de substrat utilisés dans divers procédés de co-évaporation pour la synthèse du CIGS [32].



I.6.2.2 La pulvérisation cathodique :

Ce procédé consiste à générer un plasma dans une chambre sous vide à partir d'un gaz (Argon) en appliquant une tension continue entre deux électrodes. Cette tension va permettre d'accélérer les électrons et les ions Ar^+ dans le gaz (initialement très faiblement ionisé à température ambiante). Ces derniers ionisent ensuite d'autres atomes dans le gaz par collision. Il en résulte une réaction en chaîne et la formation d'un plasma (contenant des ions Ar^+ et des électrons). Les ions Ar^+ sont ainsi accélérés vers la cathode et les électrons vers l'anode. Le matériau à déposer est sous forme d'une cible de pulvérisation qui constitue la cathode. Les cations accélérés vers la cible arrachent ainsi des atomes du matériau à déposer (pulvérisation). Ces atomes pulvérisés viennent ensuite se déposer en surface du substrat situé en face de la cible, permettant la croissance du matériau [31]. La Figure I.16 présente schématiquement les bases du procédé.

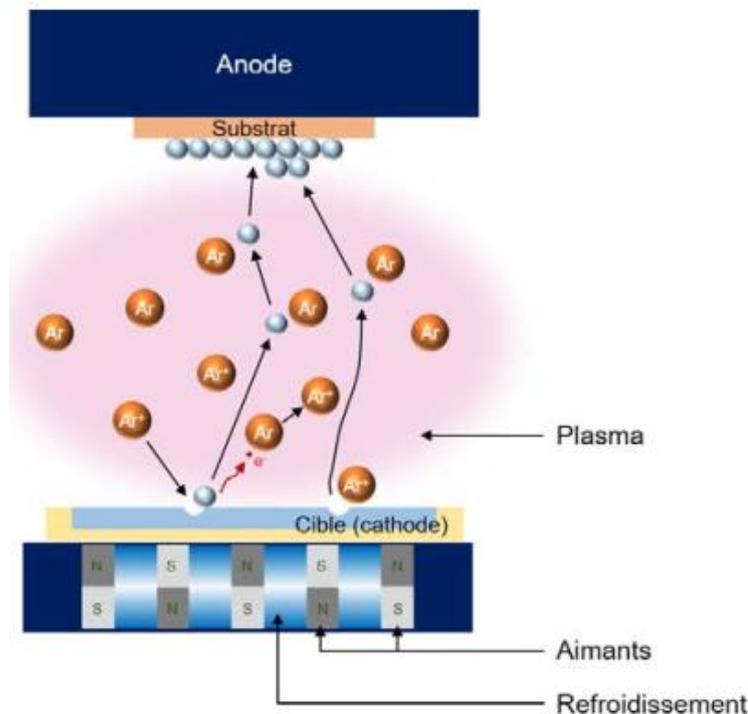


Figure I.16 Représentation schématique du principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique.



I.6.2.3 Sélénisation-Sulfuration de précurseurs métalliques :

Le procédé est divisé en deux étapes, dépôt des précurseurs métalliques, à basse température (en général inférieur à 200°C), puis recuit avec sélénisation et/ou sulfuration pour former l'absorbeur CIGS. Ce procédé peut offrir une maîtrise à grande échelle.

Les méthodes sont très variées pour obtenir la couche métallique, les méthodes industrielles sont la pulvérisation cathodique ou l'évaporation sous vide, mais le dépôt de nanoparticules ou l'électrodéposition peuvent être utilisés. Cette première étape, impliquant dans la majorité des cas des couches élémentaires des précurseurs, peut permettre une meilleure homogénéité en composition et en épaisseur.

Enfin un recuit sous atmosphère à base de Se (H_2Se ou Se élémentaire, avec Ar) est effectué, utilisant typiquement des températures au-dessus de 400°C. H_2Se est le composé sélénisant le plus efficace mais est hautement toxique. Puis une sulfuration de surface à plus haute température est en général réalisée. L'entreprise Solar Frontier a développé des modules de surface 30×30 cm² avec 17.2% de rendement photovoltaïque.

1.6.3 Les méthodes à faible coût de synthèse du CIGS :

Les avantages de ces techniques sont les suivants :

- ✚ Les procédés utilisent moins d'énergie, avec en général des précurseurs déposés à température ambiante et pression atmosphérique, puis un recuit rapide.
- ✚ Un dépôt peut être rapide sur des substrats flexibles.



Ces méthodes se basent essentiellement sur un dépôt de précurseurs suivi d'un recuit sélénisant et/ou sulfurisant. Elles peuvent se diviser en trois types :

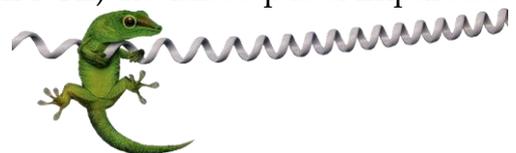
- ✚ Les procédés qui utilisent des solutions de précurseurs moléculaires puis l'étalent par pulvérisation « spray » ou « spin coating » ;
- ✚ Les procédés à base de particules solides dispersées dans un solvant, pour former une encre qui peut être étalée sur le substrat ;
- ✚ Les procédés électrochimiques.

A. Procédés utilisant des solutions de précurseurs moléculaires :

Les méthodes ayant donné le plus de résultats sont celles des équipes de Kaelin et de Mitzi [38-39].

Kaelin et al. [38] utilisent des nitrates de cuivre et gallium et des chlorures d'indium dissous dans du méthanol, puis intégrés dans une pâte (ethylcellulose, pentanol) déposée sur le substrat Mo/verre par la technique « doctor-blade » (ou coulage en bande, c'est-à-dire un dépôt d'épaisseur contrôlée avec une racle). L'échantillon est chauffé à 250°C quelques minutes puis recuit sous vapeur de sélénium à 560°C pendant 10 min. Le CIGS a alors une épaisseur de 600 nm environ. Un gradient de Ga vers le contact arrière est constaté. Un rendement photovoltaïque de 6.7% est obtenu.

Mitzi et al. [39] réalisent le dépôt depuis une solution d'hydrazine et de chalcogénures de métaux (Cu_2S , In_2Se_3 , Ga, Se) déposée par « spin-coating ». Le solvant est évaporé à 290°C, pour 5 minutes, puis un deuxième recuit est effectué (490-525°C, 10-45 minutes). Plusieurs couches peuvent être réalisées avant le dernier recuit, ce qui permet de contrôler le gradient de concentration en Ga. Des rendements de cellule de 10.3% et 12.2% ont été rapportés pour des matériaux $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ et $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$, respectivement. Lors du recuit, l'hydrazine ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$) ne laisse pas d'impuretés.



Cependant l'hydrazine très réactive est difficile à envisager industriellement pour raisons de sécurité. L'utilisation d'éthanolamine ou d'éthylène est envisagée en remplacement.

B. Procédés à base de nanoparticules :

La couche de nanoparticules peut être déposée sous forme d'encre, de colle par des techniques telles que l'impression, le moulage, la pulvérisation, le spin coating, le revêtement par immersion. Un frittage est ensuite effectué à une température supérieure à 400°C. Un des principaux avantages est une uniformité de composition quelle que soit l'épaisseur.

L'utilisation de nanoparticules de CIGS ou de CIS/CGS directement est difficile, car le point de fusion des chalcopyrites ternaires ou quaternaires est élevé, et le frittage des particules reste très limité aux températures que peuvent supporter les substrats à bas coût utilisés. Les porosités résultantes permettent la pénétration trop importante du sélénium jusqu'au substrat avec formation excessive de MoSe_x . Les meilleures cellules n'atteignent que 2.7%. Basol et al. [40] ont utilisé des nanoparticules d'alliages Cu-In, et obtenu un absorbeur CuInSe_2 après recuit sous H_2Se . Des cellules solaires avec des rendements de 10-13% sont réalisées. Ces rendements sont proches du rendement record sans Ga, qui est de 14.5%, obtenu avec du CuInSe_2 co-évaporé.

I.7 Conclusion :

On a présenté dans ce chapitre les propriétés du matériau $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ comme on a revu ses méthodes de synthèse. La méthode de synthèse la plus efficace est la co-évaporation, qui permet d'obtenir un double gradient de gallium et donc de gap dans l'épaisseur du dépôt, indispensable pour l'obtention de rendements optimums.



De nombreuses méthodes atmosphériques de dépôt du précurseur de cuivre, d'indium et de gallium (sous forme métallique, d'oxydes ou de séléniures) sont développées dans le but de diminuer le coût de production, notamment en évitant les étapes sous vide et en utilisant un appareillage plus simple et moins coûteux. La recherche sur l'électrodéposition se poursuit également dans l'optique de déposer les trois éléments en une seule étape, ce qui devrait contribuer à la réduction des coûts. Ce procédé en une étape reste néanmoins difficile à mettre en œuvre par suite du potentiel de dépôt très négatif du gallium.





ELECTRODEPOSITION
DES ALLIAGES
CU(IN,GA)SE₂

Chapitre II



II.1 Introduction :

L'électrodeposition est une méthode industrielle largement répandue pour le dépôt de métaux ou d'alliages métalliques, avec des applications variées allant des traitements anticorrosion sur grande surface comme par exemple l'électrodeposition de zinc sur acier aux industries électroniques de pointe (dépôt de cuivre sur puces, têtes magnétiques, etc.).



Dans certains secteurs industriels, l'électrodeposition peut remplacer des procédés de dépôts par voie physique, plus coûteux. Ainsi l'industrie de la microélectronique est passée de dépôts d'aluminium par évaporation à l'électrodeposition de cuivre pour les interconnexions des circuits intégrés. L'électrodeposition pour la synthèse de CIGS s'inscrit dans cette optique : remplacer des procédés sous vide coûteux et moins faciles à mettre en place à grande échelle, par un procédé moins cher et industriellement applicable.

II.2 Principe de l'électrodeposition :

Le principe de l'électrodeposition exige un substrat conducteur ou semiconducteur sur lequel doit s'effectuer le dépôt constituant la cathode d'un montage électrolytique, il baigne dans un électrolyte, ce dernier est une solution contenant des ions métalliques M^{n+} de charges positives, (Figure II.1). La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire vers le substrat. L'ion métallique M^{n+} est neutralisé par les électrons fournis par la cathode qui se dépose sur celle-ci sous forme de métal M [41].



Re (II.1)



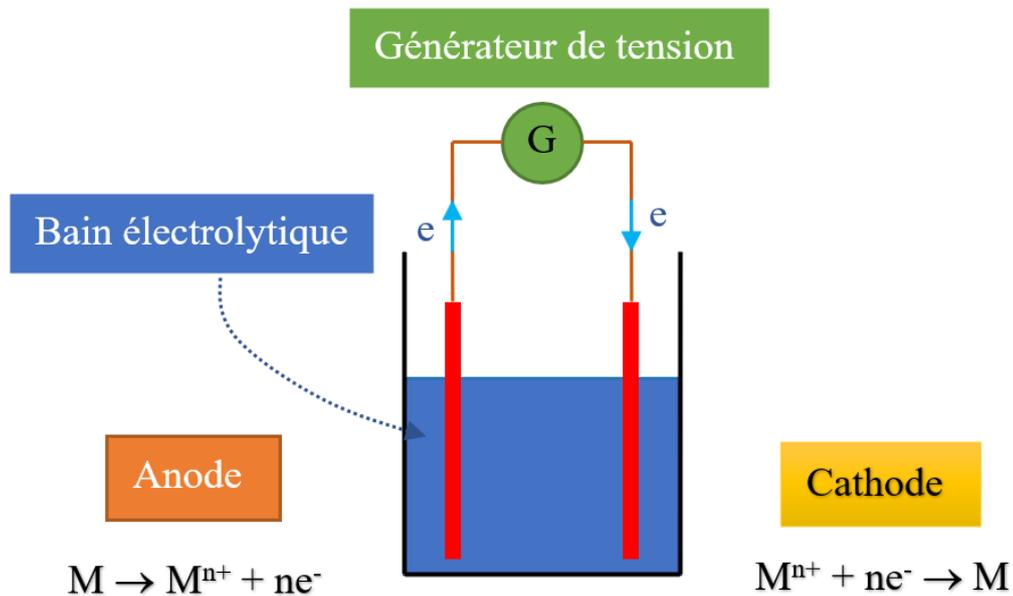


Figure II.1 Réaction d'oxydoréduction et transport du courant dans une chaîne électrochimique.

II.2.1 La double couche électrique :

A l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique, il existe une couche de solution, notée "double couche électrique", possédant des propriétés différentes de celles de la solution. Dû à la différence de potentiels entre la surface chargée (électrode dans le cas d'une cellule électrochimique) et le sein de la solution, un transport de charge a lieu au cours d'un phénomène transitoire qui provoque un excès de charges en surface de l'électrode et dans la solution.

La charge existant dans le conducteur métallique est due à un excès ou un déficit d'électrons, dans une zone d'épaisseur très faible (< 0.01 nm) localisée à la surface du métal. Du côté de la solution, la couche compacte (dite couche de Helmholtz) de quelques dixièmes de nanomètres d'épaisseur, contient des molécules de solvant orientées au contact du métal et parfois certaines espèces (ions ou molécules) dont on



dit qu'elles sont adsorbées sur l'interface. Le lieu des centres électriques des ions adsorbés est appelé plan interne de Helmholtz (PIH), Figure II.2.

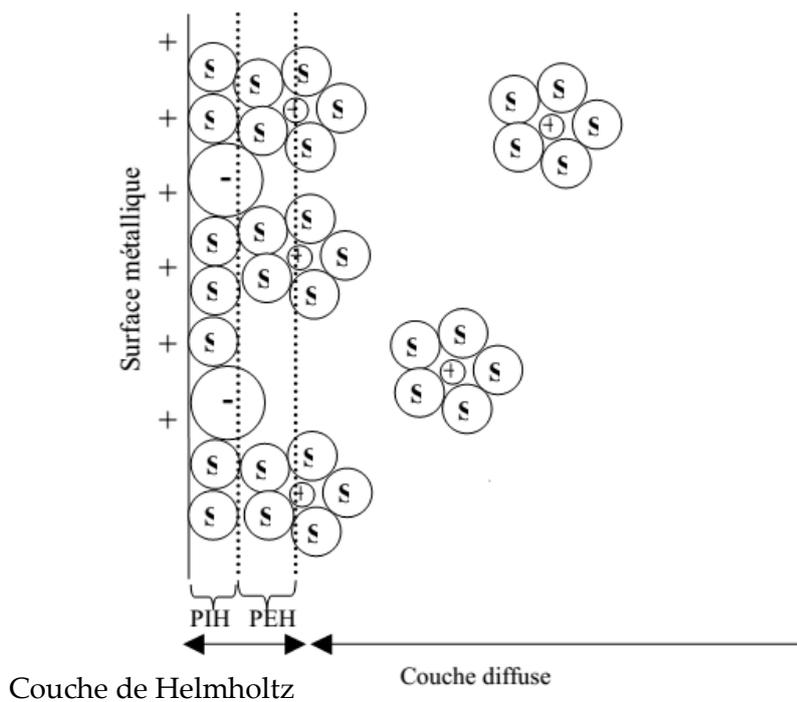


Figure II.2 Structure de la double couche électrique à l'interface électrode-solution. Les molécules du solvant sont marquées d'un "S", les anions "-" et les cations "+" [41].

Les ions non adsorbés sont solvates et ne peuvent s'approcher de la surface à une distance inférieure au rayon de leur sphère de solvation. Le plan passant par le centre de ces ions non adsorbés les plus proches de la surface est appelé plan externe de Helmholtz (PEH). Du fait de leur mouvement aléatoire, les ions non adsorbés ne sont pas fixes dans le plan de Helmholtz, et leur distribution près de l'électrode résulte de la compétition entre les interactions électrostatiques qui les attirent vers l'interface et l'agitation thermique qui tend à les disperser en solution. Ces interactions font que les concentrations en ions près de l'interface soient différentes de leurs valeurs loin de l'électrode. Cet excès d'ions est localisé dans une couche stationnaire près de



l'électrode, appelée couche diffuse dont l'épaisseur est de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres.

L'ensemble couche de Helmholtz (couche compacte) et la couche de Gouy-Chapman (couche diffuse) constitue la double couche électrochimique (selon le modèle théorique de Stern). La charge de cette interface est donc tout à fait semblable à celle d'un condensateur plan. Les capacités de tels systèmes (électrodes de quelques cm²) sont de l'ordre du nano ou picofarad et les différences de potentiels de quelques volts au plus de sorte que le transfert effectif de charge, nécessaire pour créer la différence de potentiels, est extrêmement faible de l'ordre du nano ou pico coulomb [41].

II.2.2 La nucléation :

Dans un processus d'électrodéposition, les ions sont transférés jusqu'au substrat. Ils croisent l'interface électrique lorsque la réaction de transfert de charge a lieu et sont finalement incorporés dans la structure cristalline, l'étape finale étant la cristallisation. Cette cristallisation s'opère soit par la croissance de grains existants soit par la nucléation de nouveaux grains.

Ces deux processus sont en compétition, dépendant des paramètres chimiques et électrochimiques, et influant essentiellement sur la taille des grains, la morphologie et la rugosité des dépôts. Afin de pouvoir contrôler l'aspect morphologique des films électrodéposés, il est donc nécessaire d'identifier les mécanismes de nucléation intervenant dans une synthèse électrochimique ainsi que l'influence des différents paramètres, chimiques ou électrochimiques, sur cette nucléation.

Dans le cas de la croissance d'une multicouche polynucléaire, cas concernant l'électrodéposition de couches minces, il existe deux modèles de nucléation : la



nucléation bidimensionnelle (2D), Figure II.2-a, et la nucléation tridimensionnelle (3D), Figure II.2-b. Pour chaque modèle de nucléation, deux types peuvent être distingués :

- ❁ La nucléation instantanée : dans ce type, tous les sites de réaction à la surface du substrat sont activés simultanément et le nombre de nucléi est saturé dans les premiers instants de déposition.
- ❁ La nucléation progressive : pour ce type, le nombre de nucléi formés à la surface n'est pas à saturation et de nouveaux nucléi apparaissent progressivement tout au long de la déposition.

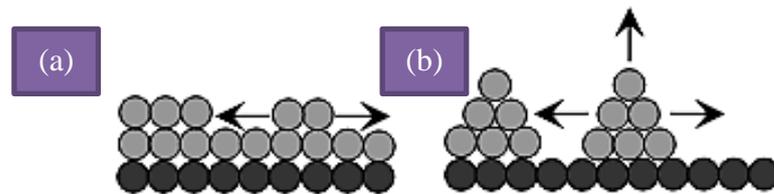


Figure II.3 Modes de croissance : (a) 2D, (b) 3D.

II.2.3 Electrocrystallisation :

Dès lors que l'on modifie l'équilibre établi par la réaction (II.1), soit en polarisant l'électrode soit en appliquant un courant d'électrolyse, les ions métalliques sont réduits et le métal se dépose sur la cathode. Ce processus, appelé "électrocrystallisation", se déroule en trois étapes : transfert de masse, transfert de charge et la cristallisation.

II.2.3.1 Le transfert de masse :

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent : c'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes :



- ❖ *La migration* : les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.
- ❖ *La diffusion* : les ions diffusent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode.
- ❖ *La convection* : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique, etc...

II.2.3.2 Le transfert de charge :

Depuis plusieurs décennies une polémique relative au transfert de charge aux électrodes demeure et deux courants qui se confrontent, le plus ancien datant des années 50. La théorie classique ne stipule que les ions contenus dans la double couche se dirigent directement sur la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se déchargent. Cette neutralisation peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire de plusieurs étapes élémentaires. L'adotome ainsi obtenu diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation.

L'autre théorie, plus majoritairement retenue, fut développée durant les années 60 par Bockris. Elle précise que l'ion solvaté vient s'absorber sur la surface, et diffuse alors superficiellement sous la forme d'adion vers un site d'incorporation où il se décharge. La plus grande mobilité de l'adion devant celle de l'adotome, renforce le point de vue des partisans de cette théorie.

Par ailleurs, les transferts de charges s'effectuent le plus fréquemment en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La vitesse globale de décharge est alors déterminée par l'interdépendance de toutes ces réactions élémentaires [42].



II.2.3.3 Cristallisation :

Les adatoms vont, au cours de cette étape de cristallisation, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction, favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt sera constitué de petits cristaux.

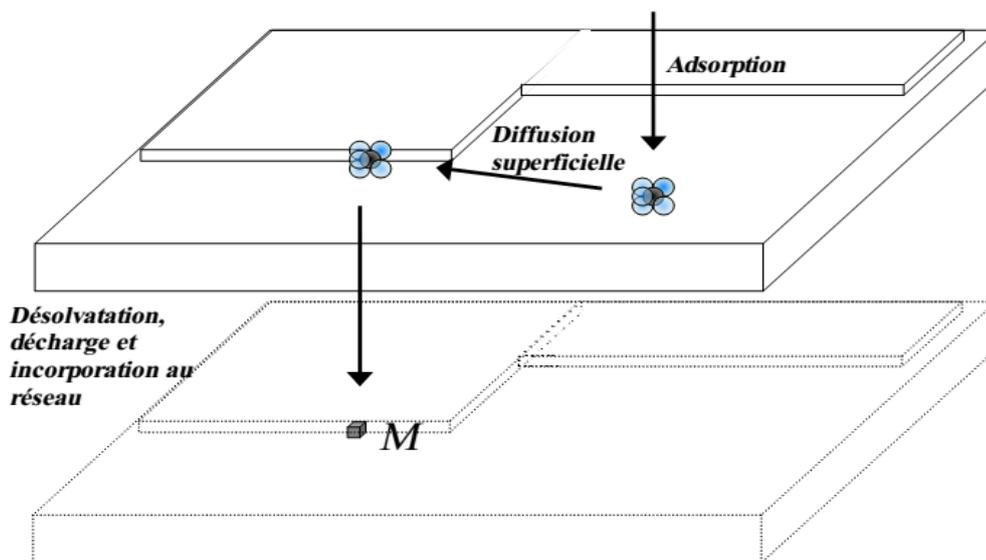


Figure II.4 Illustration des différentes étapes du transfert de charge.

II.3 Aspects thermodynamiques de l'électrodeposition :

L'électrodeposition est une technique de dépôt de couches minces en phase liquide qui se fonde sur des réactions électrochimiques provoquées par une source de courant externe. Elle consiste en l'électrodeposition d'ions métalliques en solution. Deux électrodes sont nécessaires : une électrode de travail, substrat sur lequel est réalisé le dépôt, et une contre-électrode pour le passage du courant. Un montage à trois électrodes, avec une électrode de référence, est typiquement utilisé, de façon à contrôler le potentiel appliqué au substrat. Un dépôt est réalisé à potentiel constant



(dépôt potentiostatique) ou à courant constant (dépôt galvanostatique). Des dépôts par impulsions de courant ou de tension peuvent être réalisés. L'électrodeposition dépend de nombreux paramètres :

- La nature du substrat et son état de surface.
- Le bain d'électrodeposition (solvant, espèces et concentrations, pH, complexant, électrolyte support).
- Le potentiel ou la densité de courant imposé ou l'impulsion imposée.
- L'hydrodynamique.

En ce qui suit, les aspects thermodynamiques de l'électrodeposition d'un métal, puis d'un alliage sont d'abord présentés. Ensuite, les modifications de potentiel induites en présence d'un complexant.

II.3.1 Potentiel de Nernst à l'équilibre :

Dans le cas d'un système électrochimique simple, une seule réaction électrochimique se déroule pour une gamme de potentiels donnée. Ici on considère le couple formé par un ion métallique M^{n+} en solution avec un métal M , n étant le nombre d'électrons impliqués dans la réaction :



A courant nul (circuit ouvert), il résulte de ces échanges un potentiel d'électrode mesuré par rapport à une électrode de référence. Ce potentiel est donné par la relation de Nernst, qui tient compte des activités des ions métalliques en solution :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right) \quad \text{(II-1)}$$



où R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue (K), F est la constante de Faraday (96500 C mol^{-1}), a_x l'activité de l'espèce x et E^0 le potentiel standard de l'électrode M^{n+}/M .

II.3.2 Co-dépôt d'alliages :

Soient deux ions métalliques A^{m+} et B^{n+} en solution. Alors le co-dépôt d'alliages A-B correspond aux réactions :



On considère ici que $E_A^0 < E_B^0$, c'est-à-dire que le métal B est plus noble que le métal A. On peut choisir soit de déposer séparément B, soit de co-déposer les deux métaux. Le critère thermodynamique de co-dépôt est : $E_A = E_B$. Considérons les relations de Nernst suivantes :

$$E_A = E_A^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{A^{m+}}}{a_A} \right) \quad \text{(II-2)}$$

$$E_B = E_B^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{B^{n+}}}{a_B} \right) \quad \text{(II-3)}$$

Si E_A est proche de E_B , l'égalité peut se faire par un simple ajustement des rapports de concentrations (donc des activités).

Pour pouvoir mieux contrôler le dépôt des deux éléments, il est préférable d'avoir des potentiels d'équilibre proches. S'il y'a une grande différence entre ces potentiels, alors peuvent être utilisés pour rapprocher ces potentiels : un agent complexant et l'énergie libre de formation d'un composé A_nB_s favorable.



II.3.3 Effet de la complexation :

L'addition d'un agent complexant modifie le potentiel d'équilibre, donc le potentiel de dépôt du métal. Considérons un ion M^{n+} en solution complexé par un ligand L. La concentration de toutes les espèces complexes $M(L)$ (M^{n+} , ML^{n+} , ML_2^{n+} ...) en solution peut être exprimée comme :

$$[M(L)] = \alpha_M(L)[M^{n+}] \quad (II-4)$$

où le coefficient α_M est fonction des constantes de complexation et des concentrations des différents ligands L :

$$\alpha_M(L) = 1 + \sum(\beta_i[L]^i) \quad (II-5)$$

où les β_i sont les constantes de stabilité des complexes ML_i .

Il faut alors considérer le potentiel du couple $M(L)/M$ en remplacement du couple M^{n+}/M :

$$E_{M(L)/M} = E^0_{M^{n+}/M} - \frac{RT}{nF} \ln(\alpha_M(L)) \quad (II-6)$$

On a donc

$$E_{M(L)/M} \leq E^0_{M^{n+}/M} \quad (II-7)$$

Dans le cas d'un co-dépôt d'alliages, une complexation sélective peut ainsi permettre de diminuer le potentiel de dépôt du métal le plus noble et rapprocher les deux potentiels rédox. Un exemple est la complexation du cuivre avec les ions cyanure qui a été utilisée dans le co-dépôt de laiton Cu-Zn. Dans le cas du composé CuInSe₂, la triéthanolamine a été utilisée pour rapprocher les potentiels de dépôt du Cu et de l'In. Le complexant citrate permet de déplacer le potentiel d'oxydoréduction du Cu et du Se, sans modifier celui de l'In, à un pH 2.6. Le rôle du citrate semble cependant plus complexe et controversé.



II.3.4 Effet de l'énergie libre de formation de composés :

La formation d'un composé dans le dépôt peut également modifier le potentiel d'équilibre. Supposons la formation du composé : $rA + sB \rightarrow A_rB_s$ avec une énergie libre de formation $\Delta G_f^\circ < 0$, B plus noble que A.

Pour un co-dépôt de A_rB_s ou de A_rB_s et B, le potentiel d'équilibre de A (sous la forme A_rB_s) est modifié par rapport au cas du dépôt métallique de A seul, suivant l'équation :

$$E_{A^{m+}/A_rB_s} - E_{A^{m+}/A}^0 = \frac{\Delta G_f^\circ}{nF} \quad (II-8)$$

La démonstration de cette expression est explicitée par Kröger [43]. Le potentiel d'équilibre de réduction de A^{m+} est donc plus élevé (car $\Delta G_f^\circ < 0$), grâce à l'énergie de formation du composé A_rB_s .

Un exemple classique est l'électrodéposition de CdTe. Le dépôt du composé se réalise pour des potentiels supérieurs au potentiel de dépôt de l'élément le moins noble ($\Delta G_f^\circ = -98,8$ kJ/mol d'où $-\Delta G_f^\circ/nF = 0.5$ V). L'électrodéposition débute avec le dépôt préférentiel de l'élément le plus noble (ici Te), puis son interaction avec l'élément le moins noble (Cd) induit son dépôt (co-dépôt induit ou dépôt en sous-potentiel) selon la réaction :



Dans le cas du composé CuInSe₂, cette théorie explique l'incorporation de l'indium dans l'électrodéposition à des potentiels moins cathodiques que le potentiel de réduction de In^{3+} en In, via la formation de composés avec le Se (In_xSe , CuInSe₂).



II.4 Electrodéposition de CuInSe₂ et Cu(In,Ga)Se₂ en une étape :

II.4.1 Considérations thermodynamiques :

Le tableau II.1 présente les différents potentiels standards des couples considérés, par rapport à l'électrode normale à hydrogène (NHE). L'électrodéposition des composés Cu(In,Ga)Se₂ est très difficile, car les ions métalliques à utiliser ont des potentiels standard de réduction très écartés. De plus, les potentiels redox standards de l'In et du Ga sont au-delà du potentiel de décomposition de l'eau, et l'In et le Ga ont une forte affinité pour l'oxygène, en particulier le Ga.

Tableau II.1 - Potentiels redox standards de différents éléments en solution aqueuse [44].

Couple redox	E°/V vs. NHE
$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.521
$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.153
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.341
$\text{Cu}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$	2.400
$\text{In}^+ + e \rightleftharpoons \text{In}$	-0.14
$\text{In}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{In}^+$	-0.40
$\text{In}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{In}^{2+}$	-0.49
$\text{In}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{In}^+$	-0.443
$\text{In}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{In}$	-0.338
$\text{Ga}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0.549
$\text{Ga}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ga}$	-0.20
$\text{Se} + 2e \rightleftharpoons \text{Se}^{2-}$	-0.924
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}$	-0.399
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.740
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}$	-0.082

En théorie, les différents éléments métalliques bénéficient de l'importante énergie de formation de composés multinaires avec le sélénium, donc leur dépôt est



facilité de $\Delta G^\circ_i/nF$ d'après la relation (II-8). Les valeurs des énergies libres de formation sont indiquées dans le tableau II.2

Tableau II.2 - Valeurs des énergies libres de formation des composés [44].

Composé	ΔG°_f (kJ/mol)
Cu₂Se	105.6
CuSe	65.135
Cu₃Se₂	171.946
InSe	142.31
In₂Se₃	386.35
In₂Se	168.59
Cu₁₁In₉	7031.037
GaSe	179.864
Ga₂Se₃	463.508
CuInSe₂	240.399

II.4.2 Co-électrodeposition de CuInSe₂ :

Plus récemment, dans notre laboratoire des couches minces de CuInSe₂ ont été élaborées par co-électrodeposition sur des substrats de Mo. Les films préparés ont été recuits sous vide à 300, 400 et 500°C pendant 30 minutes [45]. La voltampérométrie cyclique a été utilisée tout d'abord pour étudier le mécanisme d'électrodeposition. Les dépôts ont été caractérisés par deux techniques : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction aux rayons X (DRX). Les effets du rapport initial [Se]/[In] et le potentiel imposé sur la composition élémentaire des films préparés sont montrés dans la Figure II.5. Les films présentent la phase CuInSe₂ sous sa structure chalcopyrite avec une orientation préférentielle de croissance suivant la direction (112). L'analyse chimique a indiqué des rapports atomiques en [Cu]/[In] proche de 0.3, 0.6 et 1.12.



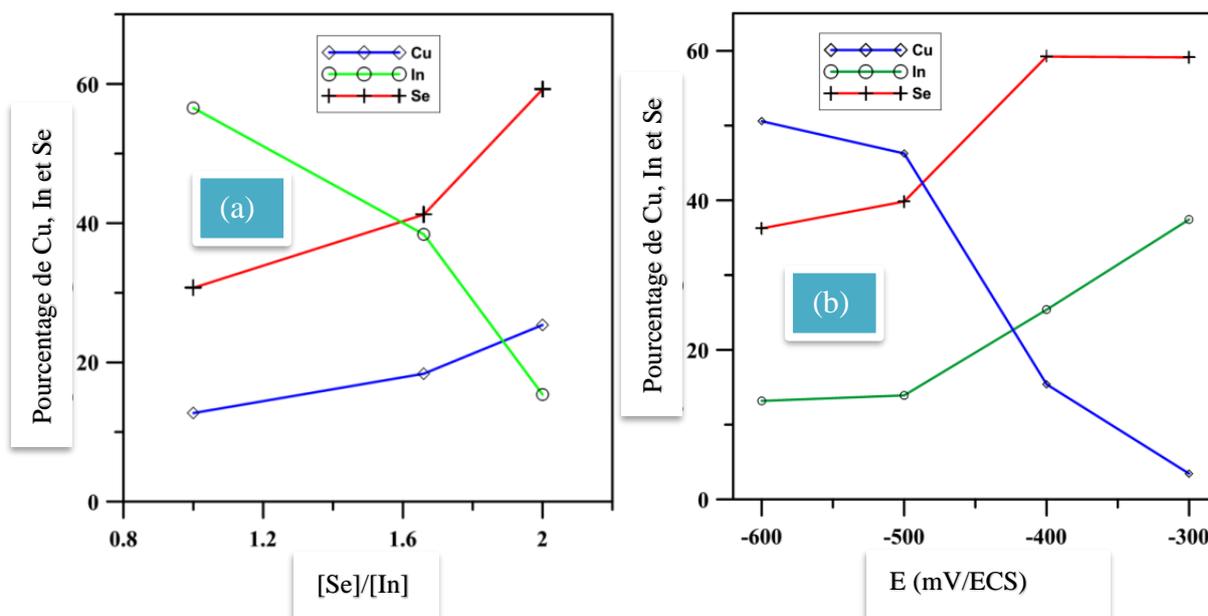


Figure II.5 Evolution des contenus % atomique de Cu, In et Se avec (a) le rapport [Se]/[In] et (b) le potentiel imposé [45].

II.4.3 Electrodéposition de CuIn(Se,S)₂:

Dans un autre travail mené au laboratoire CCNS [46], des couches minces de CuIn(Se,S)₂ ont été synthétisées en utilisant un procédé d'électrodéposition en une étape à partir d'un bain d'électrolyte contenant les sels métalliques des constituants (Cu, In, Se et S). Les couches minces ont été déposés sur des substrats de verre revêtus d'oxyde d'étain dopé au fluor. La voltammétrie cyclique a été utilisée pour optimiser les paramètres électrochimiques de dépôt tels que le pH, les concentrations des sels, l'agent de complexation, et le potentiel de dépôt.

Quelques couches minces ont subi un traitement de post-recuit dans une atmosphère sous vide à une pression de 10⁻⁶ mbar à la température de 300°C pendant une heure. Les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude étaient la diffraction des rayons X (DRX), la fluorescence aux rayons X (XRF), la microscopie



électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie d'absorption UV-Visible.

Les résultats de la caractérisation ont montré que les films ont une bonne morphologie, une bonne structure cristalline, un coefficient d'absorption élevé proche du bord fondamental et une énergie de bande interdite de 1.44 eV, Figure II.6.

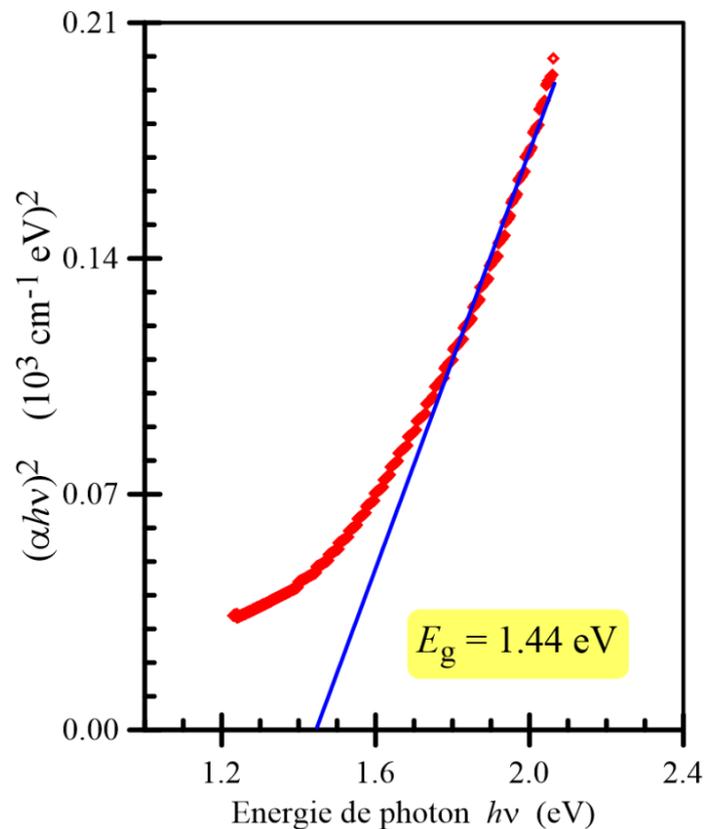


Figure II.6 Dépendance spectrale de $(\alpha h\nu)^2$ sur l'énergie des photons $h\nu$ [46].

II.4.4 Electrodéposition de Cu(In,Ga)Se₂:

L'électrodéposition de la phase quaternaire est encore plus difficile du fait du potentiel très négatif de réduction du Ga^{3+} (-0.53 V/NHE) et de la faible solubilité du Ga (III) dans l'eau, ainsi que sa très forte affinité pour l'oxygène. Des complexants



(citrate, autres ligands) sont souvent utilisés, pour améliorer la composition ou la morphologie.

Les électrolytes utilisent typiquement les espèces CuSO_4 , $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ et Na_2SeO_3 à un potentiel de -1 V, le pHydrion, mélange tampon de biphthalate de potassium et d'acide sulfamique, qui a permis de stabiliser les bains acides. NEXCIS a réussi à inclure du Ga, et à réaliser des cellules de rendement de 17% et des modules de rendement de 14% [47]. Dans presque tous ces cas, le Ga s'insère avec de l'oxygène, et un recuit sous H_2Se est préférable. La Figure II.7 montre un exemple du processus de co-déposition des éléments Cu, In et Ga à partir de leurs solutions respectives pour produire des cellules solaires à couches minces CIGS de 9.3% [48].

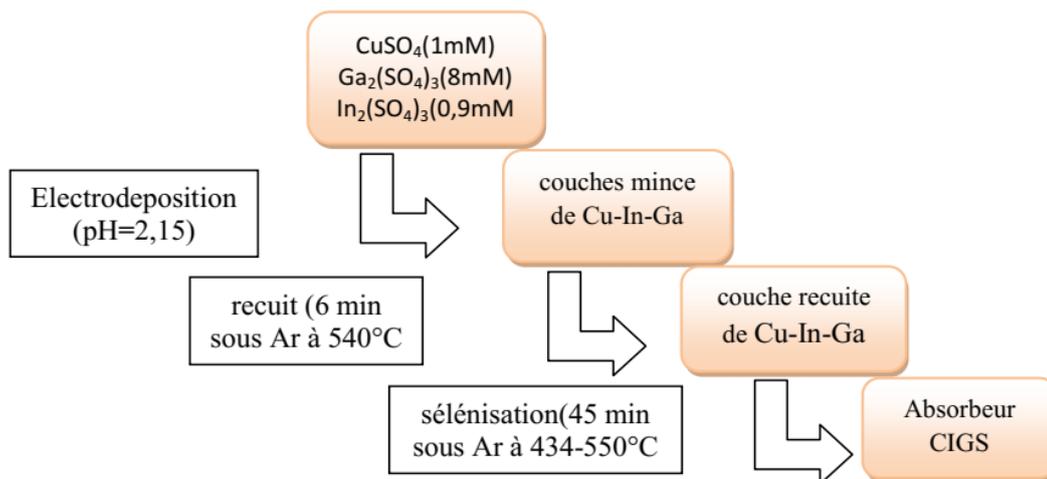


Figure II.7 Un exemple du processus de co-déposition des éléments Cu, In et Ga.

II.4.5 Electrodeposition de CuGaSe_2 :

Le potentiel d'électrodeposition est de -0.97 à -1 V, l'électrolyte à pH 2.6 contient environ 0.15 M Li_2SO_4 , ce qui permet de réduire la teneur en oxygène, et 1 mg/mL de gélatine, qui s'adsorbe à la surface et modifie la croissance des grains. Le recuit du précurseur obtenu est effectué sous Ar à 550°C pendant 10 minutes. Avec la gélatine,



la phase CuGaSe₂ est largement prédominante, ce qui n'est pas le cas sans gélatine où les phases Cu₂Se et CuGa₂ sont dominantes. Un CuGaSe₂ de bande interdite 1.68 eV est mis en évidence par transmittance. Des couches de CuGaSe₂/CuInSe₂ ont ensuite été réalisées pour synthétiser des cellules solaires. Malgré un recuit à 600°C pendant une heure, les couches n'interdiffusent pas bien. Néanmoins les rendements de conversion des cellules solaires obtenues ont augmenté de 2.2%.

II.4.6 Electrodeposition de binaires de sélénium :

D'autres méthodes d'électrodeposition impliquent la formation de multicouches de binaires de sélénium. Les méthodes de dépôt de Cu-Se et In-Se ont déjà été étudiées. L'électrodeposition de 'In-Se' dans un électrolyte aqueux basique (pH 10-13) concentré, avec complexant le tartrate a donné des rendements faradiques de l'ordre de 20 à 70%. Les auteurs mentionnent que pour déposer du Ga-Se, le complexant utilisé est le citrate, des pH de 7 à 9 sont utilisés, avec des rendements faradiques de l'ordre de 40%.

II.4.7 Electrodeposition par Potentiels pulsés :

Pour améliorer la morphologie et l'insertion de Ga, l'électrodeposition est faite à partir d'un électrolyte chlorure-citrate en utilisant des impulsions de -1.12 V puis -0.24 V pendant 1s et 2 s, respectivement, pendant 200 cycles. Les dépôts apparaissent denses et après recuit d'une heure à 400°C, le film a les caractéristiques d'un semiconducteur de type p. Liu et al. [49] ont étudié un électrolyte chlorure-sulfamate et réalisé un dépôt avec des impulsions aux potentiels de -1.02 V et -0.42 V avec un cycle de 3 s et une heure de dépôt.



II.4.8 Electrodeposition dans d'autres solvants :

L'électrodeposition dans d'autres solvants a été envisagée, de façon à éviter la réaction de réduction des protons (milieu acide, *Re (II-6)*) ou du solvant (milieu basique, *Re (II-7)*) en dihydrogène. Ces réactions sont inévitables en milieu aqueux aux potentiels de réduction très négatifs nécessaires pour déposer le Ga.



L'électrodeposition en solvant alcool a permis d'utiliser des potentiels de -2.4 à -2.9 V et d'obtenir après recuit à 450°C pendant une heure un composé Cu(In,Ga)Se₂ (avec Ga/(In+Ga)=0.3) sans présence d'oxygène.

L'électrodépôt de CIGS a également été étudié en milieu liquide ionique. Ainsi Shivagan et al. [50] ont électrodéposé Cu(In,Ga)Se₂ en milieu Reline (chlorure de choline et urée), permettant une fenêtre électrochimique de 2.5 V et une forte conductivité. Avec un potentiel de -1.35 V, 1.4 µm de précurseur est déposé, résultant en 1.8 µm de CIGS après recuit à 500°C en présence de Se pendant 30 minutes. Des mesures photoélectrochimiques montrent le caractère p du semiconducteur formé, et des bandes interdites de 1.00 et 1.09 eV pour CIS et CIGS, respectivement.

II.4.9 Electrodeposition des précurseurs métalliques :

L'électrodeposition en présence de l'élément sélénium s'est révélée complexe pour diverses raisons :

- Au cours du dépôt de CuInSe₂ ou de Cu(In,Ga)Se₂, le Se (IV) introduit en solution peut réagir avec le Se (-II) déposé et former du Se (0) inactif, qui reste en solution ou se dépose sur les parois et au niveau du dépôt.



Chapitre II : Electrodeposition des alliages Cu(In,Ga)Se₂

L'appauvrissement non contrôlé du bain en Se (IV) provoque des décollements des dépôts : une régénération constante des bains est nécessaire.

- Du Se (VI) peut éventuellement se former à l'anode.
- Aux pH proches de 2-2.5, le sélénite d'indium $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3$ peut également se précipiter.

Ainsi, obtenir un bain stable avec de bonnes conditions de dépôt est difficile.

Pour s'affranchir de ces difficultés, l'électrodeposition d'alliages Cu-In-Ga (sans élément Se) peut être considéré. Un traitement thermique est nécessaire dans tous les cas pour mieux cristalliser le dépôt ; celui-ci peut servir à introduire le Se sous la forme de vapeurs ou de gaz. Les potentiels redox du Cu, de l'In et du Ga sont néanmoins très différents. On peut envisager le dépôt de multicouches métalliques ou le co-dépôt des trois métaux. La Figure II.8 montre un exemple du processus d'électrodeposition en plusieurs étapes des éléments Cu, In et Ga à partir de leurs solutions respectives pour produire des cellules solaires à couches minces CIGS de rendement 11.7% [51].

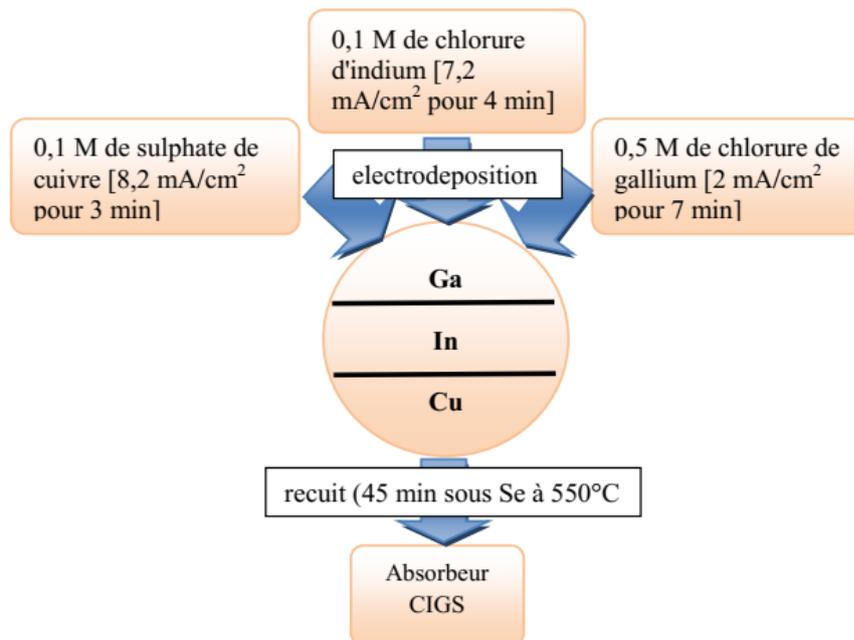


Figure II.8 Un exemple du processus d'électrodeposition en plusieurs étapes.



II.4.9.1 Electrodeposition de couches élémentaires :

Les conditions de dépôts de couches élémentaires sont développées au niveau industriel, l'électrodeposition des empilements de couches élémentaires Cu/In/Ga/Se, suivie d'un recuit à 500-550°C, cette méthode a permis d'obtenir des cellules solaires de rendement égal à 13.8 %.

II.4.9.2 Co-électrodeposition de binaires Cu-In, In-Ga et Cu-Ga :

Les co-électrodepositions de Cu et d'In ont été étudiées à diverses reprises dans la littérature. L'électrodeposition d'alliages Cu-In à partir d'un électrolyte contenant du citrate à pH=2, un alliage Cu₇In₄ est formé. L'électrodeposition de Cu et d'In à partir d'un électrolyte chlorure avec de l'acide borique à pH 3.35 ; là aussi la formation d'un alliage Cu-In est mise en évidence.

Pour l'électrodeposition d'In et Ga, sur un substrat de Cu-Ga de 0.2 μm d'épaisseur sur une couche de Mo, l'absorbeur est obtenu par sélénisation sous atmosphère de Se à 550°C. L'électrodeposition est effectuée dans un bain KCN 2.1 M en milieu basique à potentiel entre -2.2 et -2.4 V ce qui permet de faire varier le rapport Ga/(In+Ga). A plus de 35 at% de Ga, le dépôt est liquide, et des gouttes se forment (le gallium diffuse dans le substrat et l'indium reste à la surface). Le composé CuGa₂ est formé en profondeur, et l'ensemble est légèrement oxydé en surface. La meilleure cellule formée (avec Ga/(In+Ga) = 0.11 ; Cu/(In+Ga) = 0.91) atteint 6.6% de rendement.

L'électrodeposition de CIGS par une méthode séquentielle, déposant tout d'abord les éléments Cu-Ga (CuGa₂), puis le CuInSe₂, suivi d'un recuit sous flux d'argon pendant une heure à 600°C. Le premier dépôt est effectué en milieu très basique, à potentiel très cathodique -2.3 V. Les études des données DRX et de



composition indiquent la formation de Cu(In,Ga)Se₂ après recuit, avec ségrégation du Ga vers le substrat et une couche composée de Ga-O est formée en surface après recuit.

II.5 Le recuit et la sélénisation :

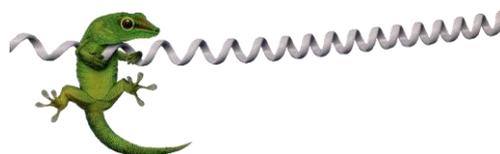
Le composé Cu(In,Ga)Se₂ peut être formé suite à un électrodépôt à température ambiante. Cependant, ce dépôt est amorphe ou nanocristallin, et un recuit est nécessaire pour obtenir l'absorbeur CIGS avec les propriétés voulues.

II.5.1 Modes d'insertion du chalcogène (Se ou S) :

Le Se (ou le S) peut s'insérer directement via l'atmosphère du recuit (recuit réactif), selon différentes méthodes. Les plus utilisées sont :

- Le système PVD (Physical Vapor Deposition) où le composé Se (ou S) est évaporé sous vide à partir d'une source, et vient se déposer sur le substrat porté à une certaine température.
- Le système CVD (Chemical Vapor Deposition) où le composé (ici H₂Se ou H₂S) est apporté par un flux de mélange de gaz et vient réagir avec le substrat. H₂Se est le composé sélénisant le plus efficace mais est hautement toxique (et de même le H₂S est assez toxique).
- La poudre de Se (ou S) dans une enceinte de volume réduit clos, ce qui crée une certaine pression partielle de Se qui vient réagir avec le substrat (en général, avec présence d'une atmosphère inerte d'argon).

Il existe d'autres modes d'insertion du chalcogène : le Se ou le S peut être déposé avant le recuit sur le précurseur métallique Cu-In-Ga par différentes méthodes de dépôt :



- ♣ Evaporation ;
- ♣ Electrodéposition ;
- ♣ Dépôt en bain chimique.

L'étude des diagrammes de phases et l'étude expérimentale des phases obtenues en fonction du temps et de la température, essentiellement par diffraction des rayons X, sont très importantes pour définir les conditions de recuit optimales pour la réalisation d'un absorbeur avec de bonnes propriétés morphologiques, optiques et électroniques.

II.5.2 Formation de CuInSe₂ :

Les réactions de formation de la phase chalcopyrite CuInSe₂ ont été étudiées dans le détail pour des empilements de couches élémentaires Cu/In/Se. Le Se est évaporé thermiquement au-dessus du précurseur Cu/In, en excès de 25% pour compenser les pertes durant le recuit.

Brummer et al. [52] ont étudié les spectres in situ de diffraction sur poudre et ont lié ces résultats aux évolutions des structures cristallographiques. Le Tableau II.3 résume les chemins réactionnels mis en évidence.

Tableau II.3 - Chemins réactionnels des structures cristallographiques [52].

Température (°C)	Phases et Réactions
RT	Cu, CuIn ₂ , Cu ₁₁ In ₉ , Se amorphe
150-220	Cu ₁₁ In ₉ , Se cristallin puis liquide
225-275	Cu ₁₁ In ₉ + Se → In ₄ Se ₃ + CuSe ₂ + CuSe (+ Cu _{2-x} Se à T>275°C)
350	In ₄ Se ₃ + CuSe ₂ + CuSe → InSe + Cu _{2-x} Se
375	2InSe + Cu _{2-x} Se → 2CuInSe



Les réactions sont essentiellement liées à des relations épitaxiales entre les structures intermédiaires. Ainsi ce sont des réactions à l'état solide en dessous de 570°C qui conduisent à la formation de couches minces polycristallines, alors que la croissance monocristalline ne survient qu'au-dessus de 812°C. Globalement, pour un recuit de couches élémentaires, les premiers composés formés seront In₂Se₃ et CuSe₂ qui se transforment en γ -CuSe et Se (liq) au-dessus de 332°C, puis en β -Cu_{2-x}Se au-dessus de 377°C. Puis CuInSe₂ peut se former selon la réaction suivante.



II.5.3 Formation de CuGaSe₂ :

Une comparaison entre les systèmes Cu-In-Se et Cu-Ga-Se lors de la sélénisation d'empilements de couches élémentaires a montré que le système Cu-Ga est peu sélénié, contrairement au système CuIn. A 500°C, les deux présentent les phases chalcopryrite CuInSe₂ et CuGaSe₂, respectivement, avec de plus gros grains et une plus grande homogénéité pour le système Cu-In-Se. La réaction de Ga₂Se₃ et Cu_{2-x}Se supposée former CuGaSe₂ n'intervient qu'au-dessus de 425°C.

La formation de CuGaSe₂ débiterait avec une cinétique très lente dès 300°C, et serait complète à 400°C. Elle s'effectuerait par un intermédiaire CuSe entre 260 et 370°C. Les réactions sont assez similaires à celles observées dans le cas de CuInSe₂, de même que les diagrammes de phase sont assez comparables. On pourrait ainsi supposer que la réaction de formation de CuGaSe₂ s'effectue à une cinétique lente.

II.5.4 Formation de Cu(In,Ga)Se₂ :

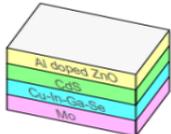
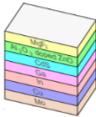
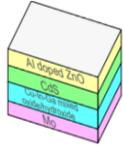
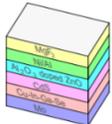
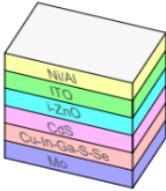
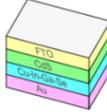
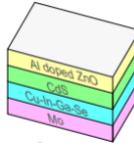
Le Ga migre vers le contact arrière durant la formation rapide des séléniures de Cu et de In. Il en résulte en une structure avec CuInSe₂ à la surface et des grains fins de Cu(In,Ga)Se₂ vers le contact arrière ,ou une couche de Cu(In,Ga)Se₂ à la surface et



Chapitre II : Electrodeposition des alliages Cu(In,Ga)Se₂

une ségrégation de CuGaSe₂ vers le contact arrière de Mo. Dans ce cas, le Ga ne réagit pas dans les premières étapes. En fait, CuInSe₂ ou CuGaSe₂ se forment séparément, puis interdiffusent. Ainsi former le quaternaire CIGS requiert des temps plus longs que la formation du composé ternaire CuInSe₂ seul.

Tableau II.4 - Composition, caractéristiques et rendement de conversion des cellules à base de CIGS élaborées par électrodeposition [53].

Méthode	Structure	Absorbeur	FF (%)	V _{co} (mV)	J _{cc} (mA/cm ²)	η (%)	Année de Publication
Electrodeposition d'alliages Cu-In-Ga suivie d'une sélénisation		CIGSe	62	456	33	9.3	2011
Couches de Cu/In /Ga suivies d'une sélénisation		CIGSe	66	480	37.3	11.4	2013
Une couche d'oxyde mixte Cu-In-Ga suivie d'une réduction thermochimique suivie d'une sélénisation		CIGSe	72.7	539	31.8	12.4	2013
CIGS suivie par une étape PVD pour ajuster la composition finale du film		CIGSe	66	430	38.7	10.9	2012
Précurseurs métalliques CIG suivi d'un recuit avec H ₂ Se, suivi d'un traitement thermique sous (Ar) et un recuit avec H ₂ S		CIGS _{Se}	54	676	27.1	9.8	2015
Une étape de CIGS à partir d'un bain non aqueux d'éthylène glycol		CIGSe	34	460	58	9.07	2018
Empilement Cu-In-Ga suivie d'un traitement thermique à pression atmosphérique de sélénium et de soufre		CIGS _{Se}	74.7	621	37.3	17.3	2015



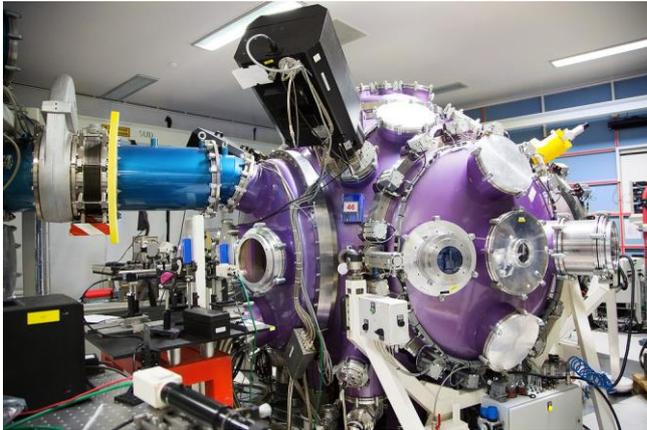
II.6 Bilan sur l'électrodépôt de CIGS :

En résumé, plusieurs procédés d'électrodeposition ont été également mis en œuvre pour la fabrication de cellules solaires à base d'absorbeurs CIGS. Le tableau II.4 [53] résume les performances photovoltaïques atteintes pour les divers procédés. A ce jour, les procédés d'électrodeposition de l'empilement Cu-In-Ga suivi d'un traitement thermique à pression atmosphérique de sélénium et de soufre produisent des cellules de rendement compris entre 11.4 à 17.3 %.

II.7 Conclusion :

La synthèse du composé Cu(In,Ga)Se₂ par électrodeposition et recuit est un procédé à faible coût. Ce procédé vient concurrencer les procédés de co-évaporation et de pulvérisation cathodique et recuit qui sont déjà sur le marché, ainsi que les procédés par impression qui se développent. Cette méthode de synthèse par électrodeposition et recuit est déjà utilisée industriellement, mais avec un procédé par multicouches, qui permet d'obtenir des cellules solaires avec des rendements de conversion de 17%.





TECHNIQUES EXPERIMENTALES & METHODES

Chapitre III



III.1 Introduction :

L'élaboration des semiconducteurs requiert la connaissance de nombreuses caractéristiques physico-chimiques du solide, en particulier, la composition chimique, la structure cristalline, la morphologie et la taille des grains.



Ce chapitre présente en premier temps le procédé d'électrodéposition. Ensuite, on présente les techniques expérimentales qui ont été utilisées dans la caractérisation des films.

III.2 Techniques d'élaboration :

III.2.1 Préparation des électrolytes :

L'électrodéposition résulte de l'interaction entre un électrolyte contenant les ions métalliques et un substrat porté à un potentiel électrique. L'électrolyte doit être stable, et doit limiter la formation de phases parasites pendant le dépôt. Pour définir ces propriétés, les espèces présentes en solution et les domaines de redox doivent être définis.

a) Conditions imposées par la chimie du cuivre :

L'élément cuivre peut être trouvé sous forme de substances solides ou dissoutes, à température ambiante et à pression atmosphérique. Son degré d'oxydation peut varier de -I pour l'hydruure de cuivre CuH , à +IV pour le peroxyde de cuivre CuO_2 .



On peut voir d'après le diagramme montré dans la Figure III.1 [54], que Cu^{2+} libre (solvaté) est stable dans la gamme de pH de 1 à 5 lorsque dilué à des concentrations de l'ordre de mM. Au-delà de cette gamme, il s'oxyde et il serait nécessaire de le complexer. En milieu acide, la réduction en cuivre s'opère à des potentiels inférieurs à 0.3 V/ENH. En milieu très basique, la réduction s'effectue à environ -0.35 V/ENH.

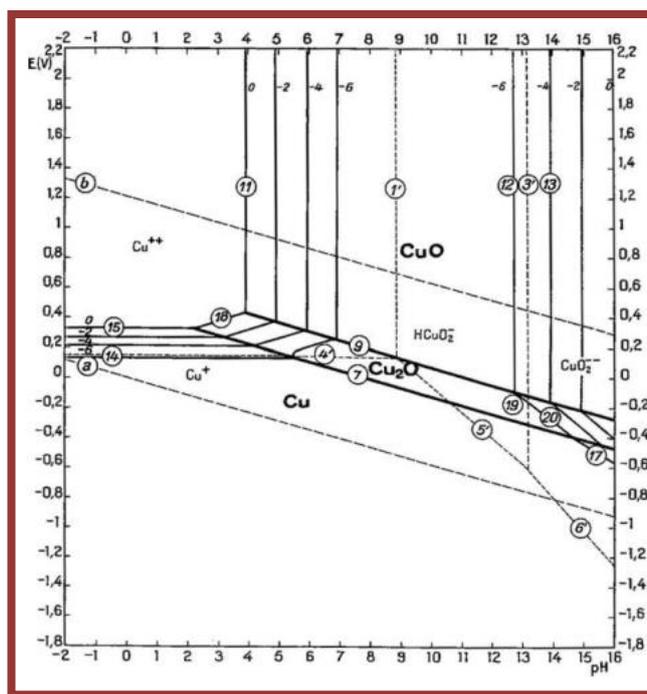


Figure III.1 Diagramme potentiel-pH du cuivre [54].

b) Conditions imposées par la chimie de l'indium :

L'élément indium peut être trouvé sous forme de substances solides ou dissoutes, à température ambiante et à pression atmosphérique. Son degré d'oxydation peut varier de -III pour l'hydrure d'indium InH_3 , à +III pour In^{3+} ou l'oxyde d'indium In_2O_3 .

Selon le diagramme montré dans la Figure III.2, In^{3+} est stable dans une gamme de pH de 0 à 3.5, dans une concentration de l'ordre du mM, en accord avec les calculs



précédents. La réduction en In s'effectue à des potentiels variant de -0.4 V en milieu acide à -1 V/ENH en milieu très basique. La réduction de In s'effectue légèrement au-dessous du domaine de stabilité de l'eau (réduction des protons entre 0 et -1 V/ENH suivant le pH).

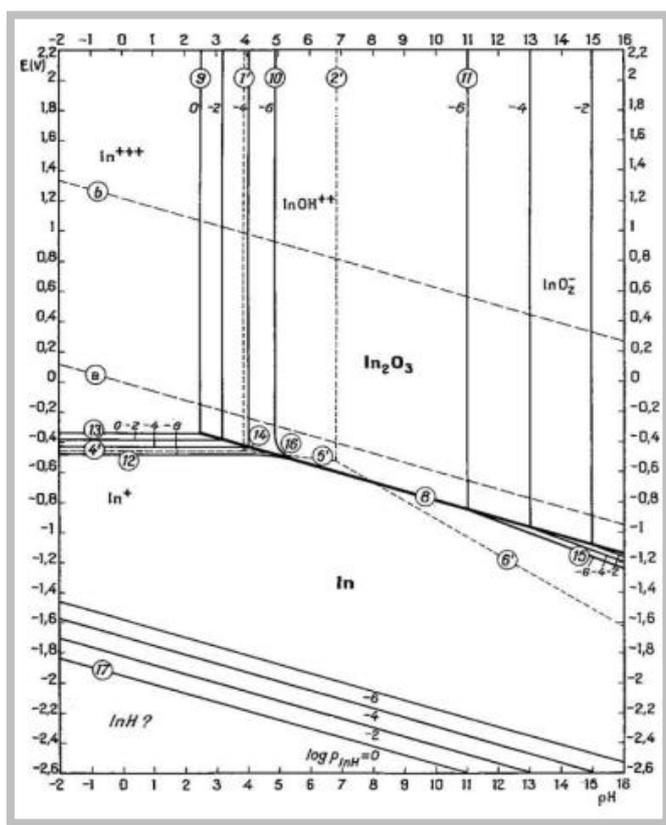


Figure III.2 Diagramme du potentiel-pH de l'indium [54].

c) Conditions imposées par la chimie du gallium :

L'élément gallium peut être trouvé sous forme de substances solides ou dissoutes, à température ambiante et à pression atmosphérique. Son degré d'oxydation peut varier de -III pour l'hydrure de gallium GaH_3 , à +III pour le Ga^{3+} ou l'oxyde de gallium Ga_2O_3 . La Figure III.3 représente le diagramme potentiel-pH du gallium. Les espèces présentes sont les suivantes (le nombre d'oxydation de chaque espèce est indiqué entre parenthèse) :



- Espèces dissoutes : Ga^{2+} (+II), Ga^{3+} (+III), $\text{Ga}(\text{OH})^{2+}$ (+III), GaO^{2-} (+III) HGaO_3^{2-} , GaO_3^{3-} ;
- Espèces solides : Ga (0), Ga_2O_3 (+III) et $\text{Ga}(\text{OH})_3$ (+III).

Un électrodépôt réalisé à un potentiel de -0.362 V/ENH dans une solution contenant des ions Ga (III) conduira à la formation de Ga_2O_3 pour un pH supérieur à 1.8 environ. A cette concentration, le Ga métallique s'électrodépose seulement pour un potentiel inférieur à -0.574 V/ENH.

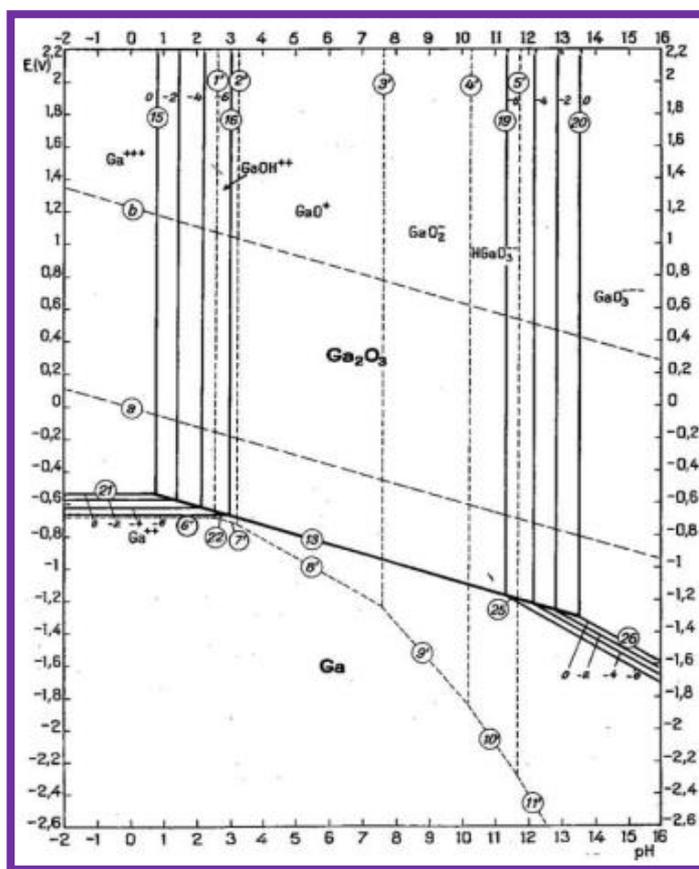


Figure III.3 Diagramme potentiel-pH du gallium [54].

d) Conditions imposées par la chimie du sélénium :

Le sélénium est stable dans l'eau plus de la totalité de l'intervalle de pH, en l'absence de tout agent oxydant ou réducteur, voir la Figure III.4. Le sélénium peut être



réduit électrochimiquement pour le sélénure d'hydrogène (HSe^-) ou de sélénure (H_2Se) qui est instable dans l'eau et les solutions aqueuses. Il peut être oxydé en acide sélénieux (H_2SeO_3) ou sélénites (HSeO_3^-).

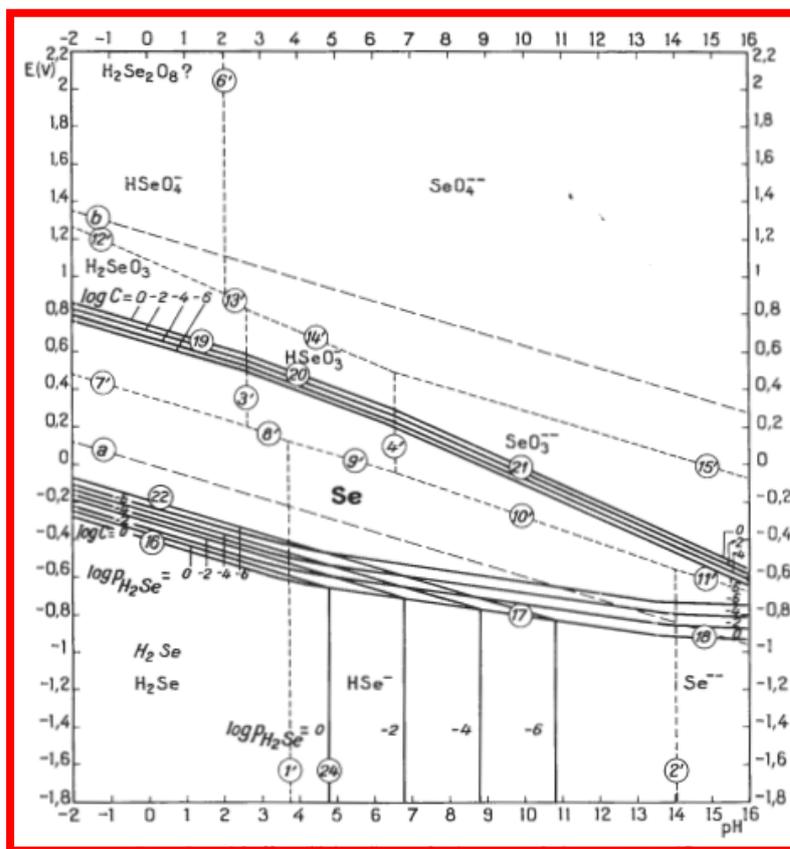


Figure III.4 Diagramme potentiel-pH du sélénium [54].

Les solutions sont préparées à partir de produits chimiques de haut degré de pureté fourni par *Sigma-Aldrich* (analytique 99.999%) dissous dans de l'eau distillée (de résistivité 18.2 MΩ.cm). Elles contiennent :

- ✚ Chlorure de cuivre (CuCl_2)
- ✚ Chlorure d'indium (InCl_3)
- ✚ Chlorure de gallium (GaCl_3)
- ✚ Chlorure de sélénium (SeCl_4)
- ✚ LiClO_4 comme électrolyte support.



Le pH de la solution est ajusté par l'ajout de quelques gouttes d'HCl concentré ou NaOH. Les dépôts sont effectués à température ambiante, sans aucune agitation mécanique. A la fin du dépôt, le film obtenu est rincé dans l'eau déionisée avant d'être séché.

III.2.2 Les substrats :

Les substrats ont nécessité un prétraitement afin d'obtenir une meilleure adhérence. En premier lieu, un nettoyage chimique est réalisé par immersion des plaques pendant 20 minutes dans une solution aqueuse d'ammoniaque (25% ou 14 M). Les plaques sont ensuite rincées avec de l'eau distillée puis séchées. Les plaques sont alors plongées pendant 10 minutes dans l'action.

III.2.3 Le dispositif expérimental

Les couches minces ont été réalisées à l'aide d'un même dispositif à trois électrodes, Figure III.5, reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat/EIS – SP-300 – BioLogic. La cellule contient trois électrodes :

- ✓ Une première électrode dite « électrode de travail » est le substrat lui-même sur lequel le CuInSe_2 va être déposé. Elle doit remplir certaines conditions pour que le dépôt obtenu soit de bonne qualité. Concernant le matériau de l'électrode de travail, plusieurs choix s'offrent à nous : ITO, FTO, Si et Mo.
- ✓ Une deuxième électrode appelée « contre électrode » sert à mesurer la densité de courant lors de la réaction de l'électrodéposition. Généralement on emploie des contre électrodes en zinc ou en carbone selon le processus choisi. Pour le dépôt du CIS, nous avons choisi de travailler avec le platine, pour son excellente conductivité et pour sa grande stabilité dans l'électrolyte. Il est utile de prendre



une contre électrode de surface équivalente ou supérieure à celle du substrat afin de maintenir une meilleure homogénéité du champ électrique sur la totalité de la surface de ce dernier pendant la réaction électrochimique.

- ✓ Une troisième électrode est « l'électrode de référence ». En effet, lorsqu'on immerge un métal dans l'électrolyte, une différence de potentiels apparait. Cette dernière n'est mesurable que par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est fixe et ne varie pas pendant la mesure. L'électrode de référence en électrochimie est l'électrode normale à hydrogène (ENH), la convention fixe son potentiel comme l'origine des potentiels thermodynamique $E(H^+/H_2) = 0.00 \text{ V}$. Mais son utilisation est délicate d'où l'utilisation d'autres électrodes de référence dite secondaires comme l'électrode au calomel saturée en KCl (ECS, + 0.245 V/ENH).

Ces trois électrodes sont plongées dans un bain électrolytique aqueux contenant les espèces ioniques à des concentrations adéquates. L'électrode de référence doit être située à proximité de l'électrode de travail pour minimiser la résistance de l'électrolyte.

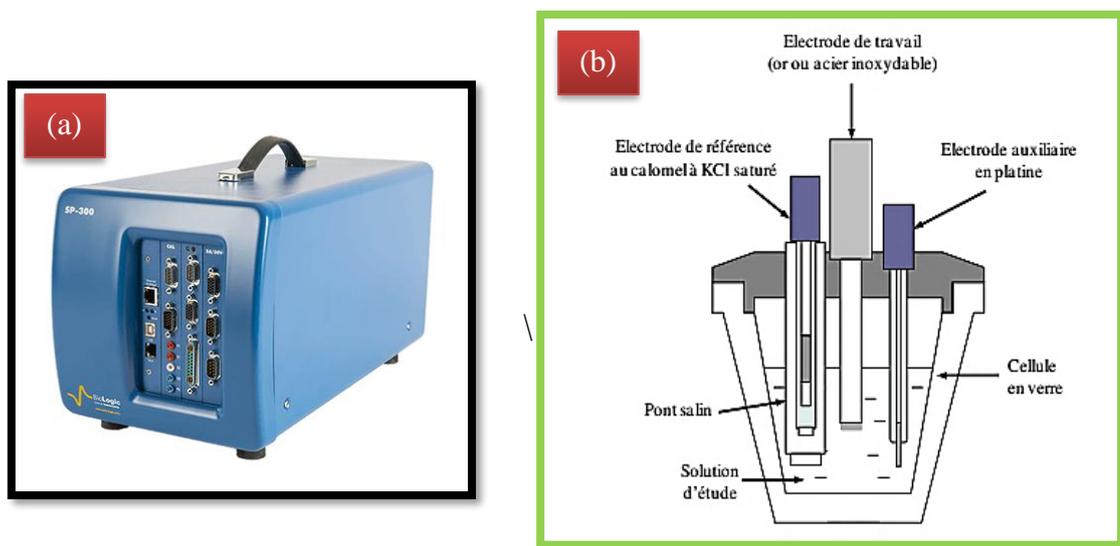


Figure III.5 (a) Image du SP-300, (b) Cellule électrochimique.



III.2.4 Four à recuit sous vide :

Un four tubulaire est utilisé pour les recuits sous vide de plus de 30 minutes, Figure III.6. L'échantillon est positionné dans un tube en quartz, disposant de valves pour contrôler la pression. Le contrôle de la température s'effectue via un thermocouple placé au niveau des résistances du four. Ce dernier est équipé d'un système de pompage qui permet de faire le vide au sein de tube jusqu'à une pression inférieure à 10^{-6} mbar.



Figure III.6 Photographie du four à recuit sous vide.



III.3 Techniques de caractérisation :

III.3.1 Techniques électrochimiques :

A- La voltammétrie

La voltampérométrie consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement dans le temps et à enregistrer la réponse en courant. La caractéristique Intensité-Potentiel, $I = f(E)$, ainsi obtenue renseigne sur les processus électrochimiques mis en jeu.

La Figure III.7 montre un exemple de voltampérogramme et en illustre les différentes étapes. La mesure du courant est effectuée à partir du potentiel de circuit ouvert (E_{co}) vers un potentiel plus négatif $E_1 < E_{co}$, pour le balayage aller (courbe noire, notée 1), puis vers un potentiel plus positif $E_2 > E_{co}$, pour le balayage retour (courbe rouge, notée 2), avant de retourner à E_{co} (courbe verte, notée 3).

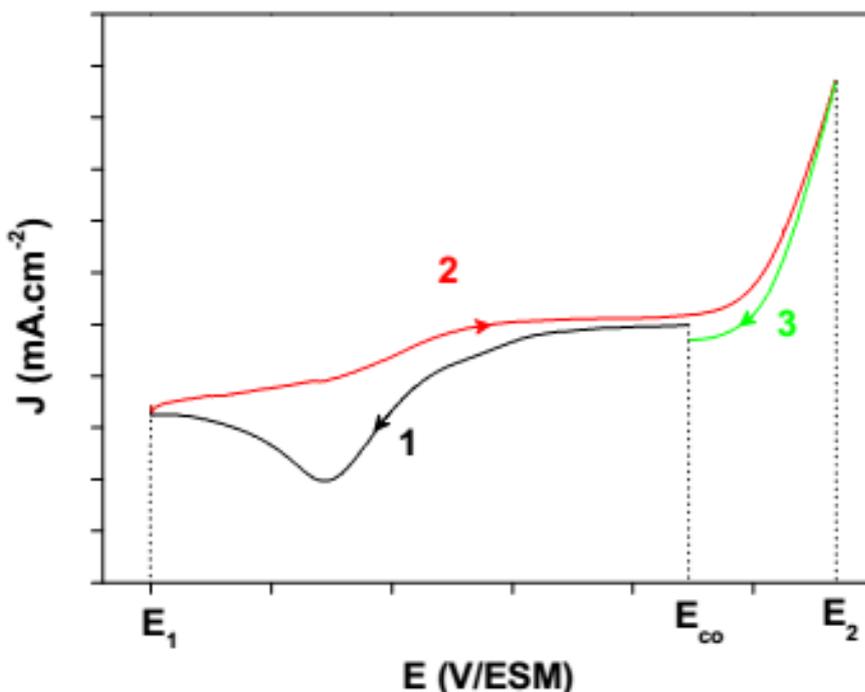


Figure III.7 Exemple d'un voltampérogramme.



Dans notre présent travail, la vitesse de balayage a été fixée à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, le potentiel E_1 à 0 V/ECS et le potentiel E_2 entre -0.5 et -1 V/ECS (pour la majorité des expériences). Les mesures et les dépôts ont été effectués à température ambiante (23 ± 2 °C).

B- Chronoampérométrie

Des dépôts sont effectués à potentiel constant, pour des potentiels fixés entre -0.3 et -0.7 V/ECS , pour des durées comprises entre 30 secondes et 30 minutes. Les dépôts sont ensuite étudiés par d'autres techniques de caractérisation.

C- La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique d'analyse puissante, elle est largement répandue dans différents secteurs de recherche [55] tel que dans le génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique, etc...

Elle est aussi utile comme procédé pour le contrôle de qualité, et peut contribuer à l'interprétation des processus électrochimiques. Le résultat d'impédance est obtenu sous forme de graphe de Nyquist, Figure III.8. Ainsi, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques équivalents adaptés composés de résistances et condensateurs traduisant le caractère résistif ou capacitif du matériau.

Le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale (perturbation) superposée à la tension



nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse (Inversement le signal d'entrée peut être le courant et le signal réponse, le potentiel). Le rapport des amplitudes tension/courant définit le module de l'impédance $|Z|$ et le déphasage entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe Z .

Lors des mesures, on balaye une gamme (généralement assez large) de fréquences ou un spectre de fréquences. C'est de là que vient sa dénomination de méthode spectroscopique. Cette méthode donne accès à diverses informations. D'un point de vue électrique, elle permet la modélisation d'une électrode par un circuit électrique dit équivalent, Figure III.8. Les valeurs de conductance et de capacitance qui peuvent être calculées, permettent de distinguer les matériaux isolants, semiconducteurs ou encore conducteurs [55].

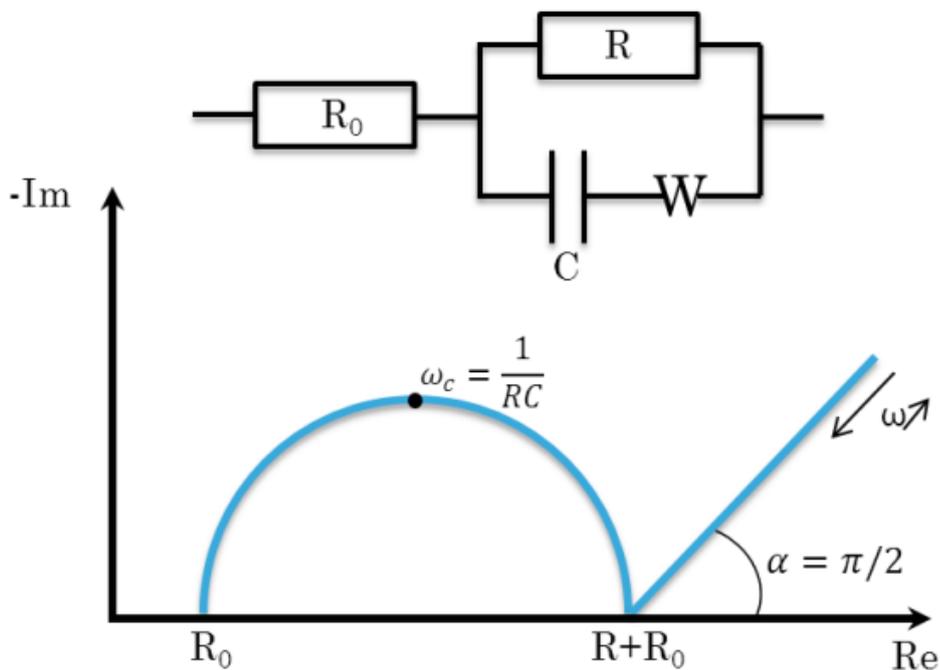


Figure III.8 Diagramme d'impédance d'un circuit de Randles [55].



Le modèle d'interface électrochimique le plus simple et le plus courant est un circuit de Randles [55]. Afin de pouvoir modéliser le comportement dynamique de la réaction d'oxydoréduction dans le cas d'une demi-pile comprenant un matériau d'insertion du lithium, Randles a proposé un circuit électrique équivalent comportant deux résistances, un condensateur ainsi qu'une impédance de diffusion de Warburg. L'impédance de ce circuit sera équivalente à la somme de l'impédance de chaque élément pris séparément (en tenant compte de l'assemblage série et parallèle). L'expression finale s'écrira ainsi :

$$Z_{\omega} = \frac{R_0 + R + \sigma \omega^{-1/2} - j \left[\omega C \left(R + \sigma \omega^{-1/2} \right)^2 + \sigma \omega^{-1/2} \left(1 + C \sigma \omega^{-1/2} \right) \right]}{\left(1 + C \sigma \omega^{-1/2} \right)^2 + (\omega C)^2 + \left(R + \sigma \omega^{-1/2} \right)^2}$$

avec R_0 la résistance de l'électrolyte, R la résistance de transfert de charge, C la capacitance de double couche et W la diffusion semi-infinie dans le matériau hôte.

A partir de cette équation, il est possible de déterminer les valeurs limites du spectre quand les fréquences tendent vers zéro, démontrant que le spectre tend vers une droite de pente 1 aux basses fréquences :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \operatorname{Re}(Z) = R + \sigma \omega^{-1/2}$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} -\operatorname{Im}(Z) = \sigma \omega^{-1/2} + 2\sigma^2 C$$

avec l'extrapolation de cette droite à l'intersection de l'axe des réels quand $-\operatorname{Im} = 0$:

$$R_{\operatorname{Im}=0} = R - 2\sigma^2 C$$

Le tracé du spectre d'impédance dans le plan de Nyquist sera un demi-cercle de rayon $R_0 + R$ suivi d'une droite de pente 1.



III.3.2 Diffraction aux rayons X (DRX) :

En général, la structure cristalline est étudiée par la diffraction des ondes : rayons X ou électrons. La diffraction dépend de la structure étudiée ainsi que de la longueur d'onde des radiations utilisées. En effet, aux longueurs d'onde optique la superposition des ondes diffusées élastiquement par les atomes du cristal étudié produit la réfraction optique classique. Lorsque celle-ci est comparable aux paramètres du réseau cristallin, on observe plusieurs faisceaux diffusés dans des directions différentes de celle du faisceau incident.

Lorsqu'un faisceau de rayons X frappe un cristal (solide ordonné), sous un angle θ , Figure III.9, l'interaction des rayons X avec la matière entraîne une diffusion cohérente laquelle est caractérisée par le fait que le champ électromagnétique des rayons X incidents fait vibrer les électrons des atomes du cristal. Chaque atome devient alors une source de rayons de même longueur d'onde que les rayons X incidents [56].

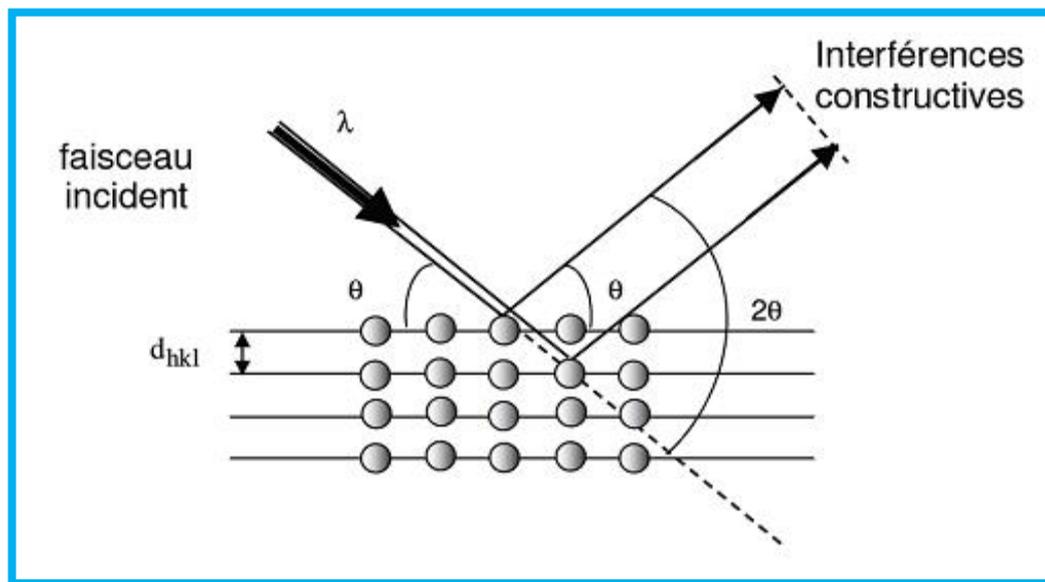


Figure III.9 Géométrie pour la diffraction des rayons X.



Les ondes diffractées à partir de différents plans d'atomes s'interfèrent entre elles et donnent un diagramme de diffraction. Les atomes qui sont arrangés d'une manière périodique donnent des figures de diffraction avec des maxima d'interférence fins dits pics de diffraction. Les pics de diffraction sont reliés aux dimensions de la maille élémentaire. Un pic de diffraction apparaît si la loi de Bragg est vérifiée. Cette loi relie la distance d_{hkl} entre les plans cristallins parallèles, la longueur d'onde des rayons X et l'angle θ par :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad n = 1, 2 \dots \dots \quad (III-2)$$

La résolution structurale consiste à déterminer les positions atomiques dans la maille et cela à partir de la mesure des intensités diffractées ; ainsi, on peut décrire la façon dont les atomes sont arrangés et le lien qui existe entre eux à l'aide de différentes considérations que l'on peut faire à partir des distances inter-atomiques et des angles de valence. Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurelles de l'échantillon.

Les positions angulaires des pics de diffraction sont les caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des pics de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. L'analyse des spectres de diffraction des rayons X permet d'obtenir les informations suivantes [56] :

- ✱ Les phases cristallines (positions des pics) ;
- ✱ La finesse du pic renseigne sur la qualité cristalline ;
- ✱ Le nombre de pics donne des indications sur le caractère mono ou polycristallin ;
- ✱ La largeur à mi-hauteur des pics permet de mesurer la taille des cristallites.



Dans ce travail, nous avons utilisé le diffractomètre de marque Bruker, automatisé. Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde de 1.541874 \AA . Le balayage a été fait entre 10 et 90° , lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes. L'image prise du dispositif expérimental est montrée dans la Figure III.10.



Figure III.10 Photographie du diffractomètre aux rayons X.

A- Extraction des paramètres de maille

Pour la structure de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ qui est tétragonale, i.e. $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ et $\mathbf{b} = \mathbf{a} \neq \mathbf{c}$, la distance interréticulaire d_{hkl} est donnée par la formule suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$



La résolution de ces deux équations pour deux plans (hkl) nous permet la détermination des paramètres a et c . Sous sa structure chalcopyrite, la phase CuInGaSe_2 présente ses deux raies les plus intenses situées à 2θ égale à 26.58° et 44.23° et qui correspondent aux plans (112) et (220), respectivement. Dans ce cas, les paramètres de maille sont donnés par les équations suivantes :

$$a = b = \sqrt{8}d_{220}$$
$$c = \frac{4}{\sqrt{\frac{1}{d_{112}^2} - \frac{2}{a^2}}}$$

B- Extraction de la taille des cristallites

La taille des cristallites des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille D des cristallites est calculée en utilisant la formule de Debye Scherrer [56] :

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (III-3)$$

- D est la taille des cristallites.
- λ est la longueur d'onde du faisceau des rayons incidents.
- $\Delta(2\theta) = \beta$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction.
- θ est la position du pic de diffraction considéré.

Les distances sont exprimées en [\AA] et les angles en radian.

III.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

III.3.3.1 Mode image :

La microscopie électronique à balayage (MEB) (SEM : Scanning Electron Microscopy, en Anglais) permet d'obtenir des images d'une surface avec des



contrastes topographiques ou chimiques en la balayant avec un faisceau d'électrons primaires. L'interaction du faisceau d'électrons primaires avec la surface provoque l'émission des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et de photons X qui sont analysés à l'aide de détecteurs spécifiques et conduisent à la formation d'images de la surface. Ces émissions provenant d'un volume d'interaction (poire de diffusion, la Figure III.11) ont la forme qui dépend de l'énergie et de l'angle d'incidence du faisceau des électrons primaires ainsi que du nombre atomique Z du matériau analysé [57].

Les électrons secondaires, arrachés des atomes de l'échantillon, donnent une image de la topographie de la surface. Vu de leur faible énergie, ils viennent d'une zone proche de la surface. L'émission de ces électrons dépend fortement de l'angle d'incidence du faisceau primaire (et donc du relief de la surface). Elle est maximale pour une incidence rasante.

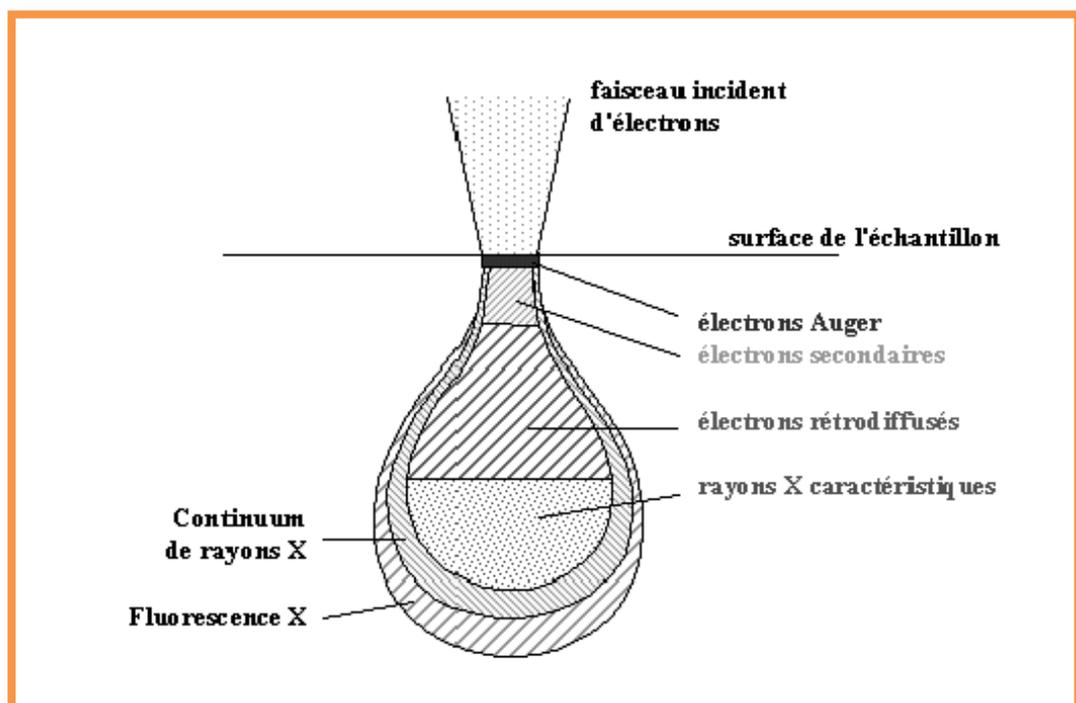


Figure III.11 Poire de diffusion [57].



Les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste à la fois topographique et chimique. Ce sont des électrons primaires qui ont perdu une partie de leur énergie suite à des collisions, qui retournent vers la surface et sortent du matériau analysé. Ils ont plus d'énergie que les électrons secondaires. En sortant de l'échantillon, ils suivent des trajectoires rectilignes étant donné leur énergie élevée.

La détection de ces électrons dépend donc de la topographie de la surface. De plus, le coefficient d'émission des électrons rétrodiffusés augmente avec le numéro atomique Z du matériau. Dès lors, pour des échantillons plans, les images des électrons rétrodiffusés présentent un contraste chimique avec des zones plus claires pour les éléments lourds.

III.3.3.2 Mode Analyse :

Les photons X permettent d'obtenir une cartographie de répartition d'un élément sur la surface (zone plus claire où l'élément est plus abondant). Ils peuvent être analysés par deux techniques : la spectrométrie à dispersion de longueurs d'ondes (WDS : Wavelength Dispersion Spectrometry) et la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive Spectrometry). La deuxième technique est la plus courante et est celle qui a été utilisée dans ce travail.

La spectroscopie EDS étudie la distribution en énergie des photons primaires et secondaires émis par un échantillon sous l'effet d'un faisceau électronique incident. En effet, les atomes de l'échantillon sont ionisés sous l'incidence du faisceau d'électrons. L'état excité a une durée de vie courte, et l'atome revient dans un état moins énergétique par des transitions électroniques d'un niveau externe vers un niveau interne, ceci se passe sous libération de la différence d'énergie, soit par émission d'un électron Auger, soit par émission d'un rayon X caractéristique.



L'analyse de l'émission X peut être réalisée entre autres avec un détecteur à dispersion d'énergie (photodiode Si-Li). Le rapport des intensités des pics caractéristiques permet d'effectuer une analyse quantitative.

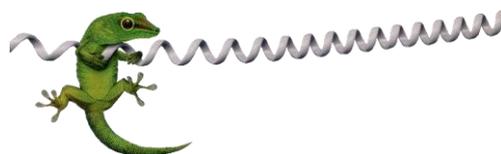
Le microscope que nous avons utilisé durant notre travail est à haute résolution FEG (Field Emission Gun, c'est-à-dire canon à émission de champ) de marque JEOL JSM-7001F. Toutes les images des éléments (les analyses EDS) ont été obtenues avec une tension appliquée de 25 kV, l'image est montrée dans la Figure III.13.



Figure III.13 Photographie du Microscopie électronique à balayage.

III.4 Conclusion :

Dans ce chapitre, on a donné une courte description des différentes techniques de mesure électrochimique qui nous a permis d'étudier la cinétique d'électrodéposition de notre matériau. Ensuite ; on a donné un aperçu sur les techniques de caractérisation que l'on a utilisé durant la réalisation de ce travail.





RESULTATS & DISCUSSIONS

Chapitre IV



IV.1 Introduction :

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus dans ce travail concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de Cu(In,Ga)Se_2 .



Nous discutons l'effet des paramètres de dépôt qui ont été entrepris afin de les optimiser et cela pour des applications photovoltaïques.

IV.2 Traitement chimique de surface (décapage) de silicium :

Dans tous les processus de déposition, la surface et la morphologie du substrat joue un rôle très important dans la détermination de la structure et les propriétés de l'espèce déposée. Avant chaque expérience électrochimique, les substrats de silicium subissent un traitement chimique dans une solution d'acide fluorhydrique dilué à 5% pendant quelques minutes pour enlever la couche d'oxyde de silicium (SiO_2). Enfin, le substrat de silicium est immergé dans l'acétone pour éliminer les traces de l'acide HF. Afin de déterminer le meilleur temps de traitement du substrat par l'acide fluorhydrique pour obtenir des surfaces plus conductrices, nous avons trempé le substrat dans une solution d'acide fluorhydrique pour des différentes durées de trempage puis étudié la conductivité des substrats traités par spectroscopie d'impédance. L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de 0.1 M en sulfate de sodium à pH 7.4. Les mesures sont réalisées au potentiel d'équilibre de l'électrolyte, avec une amplitude de 10 mV, dans la gamme de fréquences 100 kHz - 10 mHz.



Le diagramme de Nyquist de Si nu (non traité) obtenu est représenté sur la Figure IV.1-a. Le spectre, de type classique, est composé d'un demi-cercle suivi d'une droite, et qui peut être facilement modélisé avec le circuit de Randles (Figure IV.1-b). Ce circuit se compose de 4 éléments dont une résistance d'électrolyte R_s , une résistance de transfert de charge R_{tc} , une capacité non parfaite de double couche C_{dc} et une impédance de Warburg Z_W qui traduit les phénomènes de diffusion (transfert de matière). La Figure 4.1 présente aussi les courbes impédancemétriques, en mode Nyquist, obtenues pour les plaques de Si traités. Comme attendu, le rayon du demi-cercle diminue vers les basses fréquences alors que l'impédance de Warburg se déplace dans les hautes fréquences. Une analyse rapide des courbes démontre que ces variations d'impédance sont liées à une diminution de la capacité et de la résistance du film en raison de la couche isolante décapé.

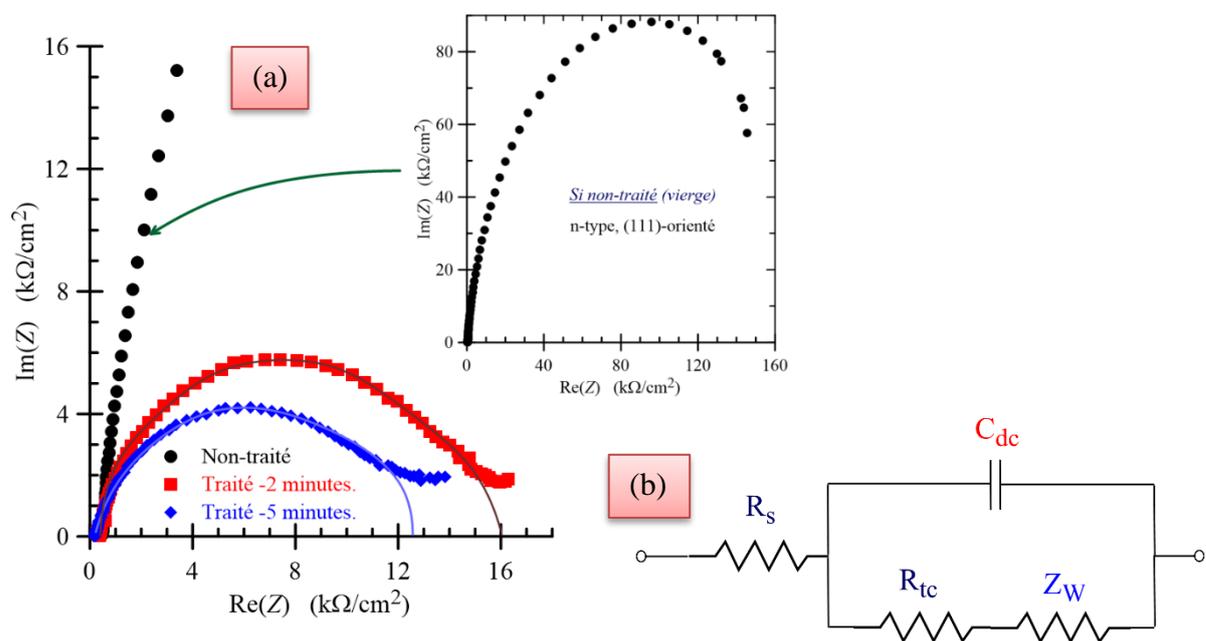


Figure IV.1 (a) Diagrammes d'impédances correspondant aux différents temps de traitement de silicium dans l'acide HF ; (b) Circuit électrique équivalent de Randles.



Les différentes valeurs des éléments constituant le circuit peuvent être déduites de la courbe comme suit [55] :

- ☢ R_s (Ω) correspond à la valeur sur l'axe $\text{Re}(Z)$ du premier point du demi-cercle.
- ☢ R_{tc} (Ω) se lit sur l'axe $\text{Re}(Z)$ et équivaut au diamètre du demi-cercle.
- ☢ C_{dc} (F) se calcule à partir de la valeur de la plus haute fréquence du demi-cercle.

La résistance de l'électrolyte est égale à $270 \Omega/\text{cm}^2$. Cette valeur ne dépend que de l'électrolyte et doit par conséquent être constante quelques soient les substrats. La résistance de transfert de charge traduit la vitesse de transfert d'électron à la surface. R_{tc} est égale à $162 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ avant le traitement. Le traitement du substrat pendant 5 minutes permet de diminuer la résistance jusqu'à $12.5 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$. Cette faible résistance s'explique logiquement par le fait que le Si est un semiconducteur et le SiO_2 est un bon isolant électrique.

IV.3 Etude électrochimique par voltampérométrie cyclique :

La voltammétrie cyclique, dont le principe a été présenté dans le chapitre III, est la technique support choisie pour la détermination du mécanisme de réduction dans cette étude. L'efficacité de cette technique a déjà permis de déterminer le mécanisme de réduction du CIGS et d'étudier celui de différentes solutions à base de Cu, In, Ga et Se. Dans le cadre de ce travail, la mise en œuvre d'une importante série de mesures est nécessaire afin d'obtenir suffisamment de données pour proposer un mécanisme fiable.



IV.3.1 Etude préliminaire sur une électrode de molybdène :

a) Comportement en présence de Cu

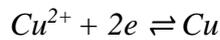
La Figure IV.2 montre un voltamogramme en présence de 5 mM de CuCl_2 et 0.1 M de KCl, tracé avec une vitesse de balayage égale à 20 mV/s dans un domaine de potentiels compris entre 0.1 et -0.3 V/ECS. Le pic de réduction observé à -0.165 V/ECS correspond probablement à la réduction de Cu^{2+} en Cu selon la réaction *Re (IV.1)*. Le second pic de balayage retour à -0.01 V/ECS correspond à l'oxydation de Cu. Cependant, on remarque la présence d'un palier entre les potentiels 0 à -0.14 V/ECS correspondant au processus de déposition en sous-potentiel UPD (Underpotential Deposition) du cuivre.

En électrochimie, le surpotentiel est la différence de potentiel (tension) entre le potentiel d'oxydoréduction d'une demi-réaction déterminé thermodynamiquement et le potentiel auquel la réaction redox est observée expérimentalement¹. Le terme est directement lié à l'efficacité de la tension d'une cellule. Dans une cellule électrolytique, l'existence d'un surpotentiel implique que la cellule nécessite plus d'énergie que prévu thermodynamiquement pour que la réaction ait lieu. Dans une cellule galvanique, l'existence d'un surpotentiel signifie que moins d'énergie sera récupérée que l'étude thermodynamique de la réaction ne le prévoit.

Le dépôt sous-potentiel (UPD), en électrochimie, est un phénomène d'électrodéposition d'une espèce (typiquement réduction d'un cation métallique en métal solide) à un potentiel moins négatif que le potentiel d'équilibre (Nernst) pour la réduction de ce métal. Le potentiel d'équilibre pour la réduction d'un métal dans ce contexte est le potentiel auquel il se déposera sur lui-même. Un dépôt sous-potentiel peut alors être compris comme lorsqu'un métal peut se déposer sur un autre matériau plus facilement qu'il ne peut se déposer sur lui-même.



Ces hypothèses vont dans le même sens que les résultats obtenus par Magali Quinet lors de l'électrodéposition de cuivre [58]. Le phénomène d'UPD est présent lorsqu'un métal est déposé sur une électrode de nature différente. Le fait que le métal se dépose à un potentiel plus élevé que son potentiel d'équilibre est dû à une différence d'affinité entre le métal et la surface de l'électrode par rapport à l'interaction métal-métal. Cela peut s'expliquer par des interactions entre les atomes et l'électrode, plus fortes que celles des atomes entre eux. L'énergie requise pour réduire la première couche de métal est donc moins importante que celle nécessaire lors de la formation de multicouche [59-60].



Re (IV.1)

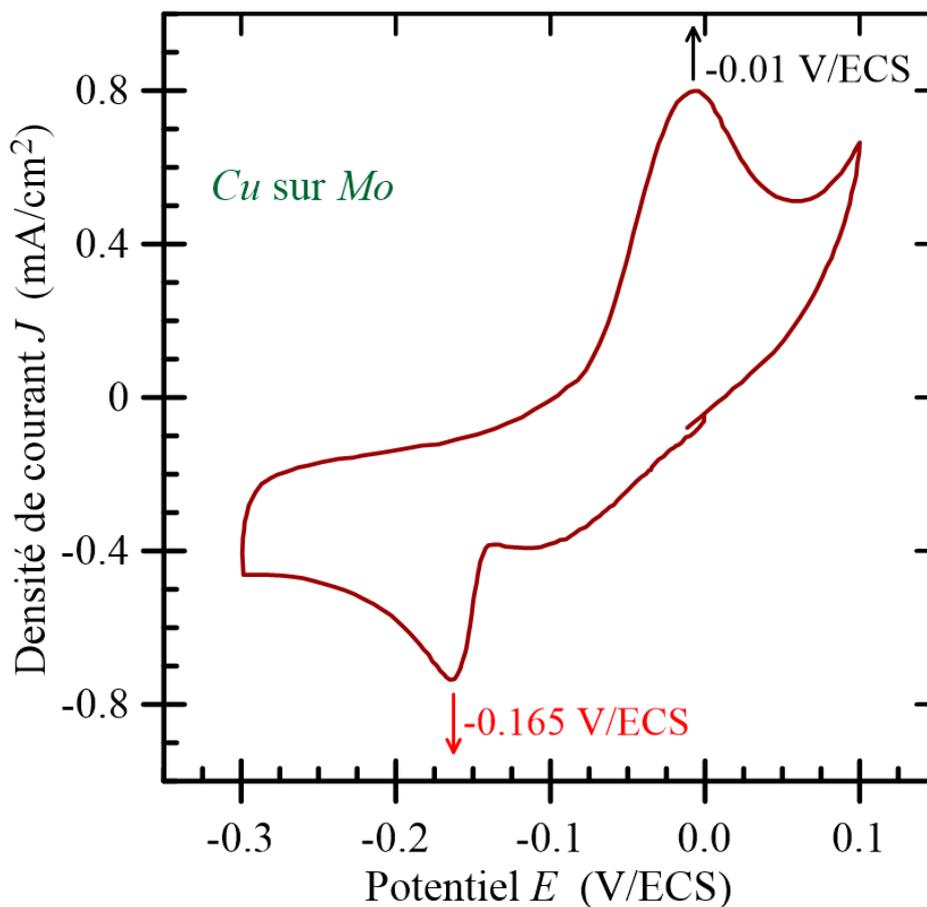


Figure IV.2 Voltamogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de KCl et 5 mM CuCl₂.



b) Comportement en présence de Se

Sur la Figure IV.3 on présente un voltamogramme dans un bain de 4 mM de SeCl_4 et 0.1M de KCl. Pour la solution de Se, la courbe présente deux pics cathodiques à environ -0.7 et -0.9 V/ECS. Le premier pic correspond à la déposition de sélénium à travers la réduction de quatre électrons de Se (IV) à Se (0) selon la réaction *Re (IV.2)* et le deuxième à la réduction du Se (IV) à six électrons en Se (-II) selon *Re (IV.3)*.

Le Se (-II) est ensuite soumis à une réaction avec Se (IV) en solution *Re (IV.4)*, conduisant à la formation chimique de Se (0). Ce procédé de dépôt en sélénium selon les réactions *Re (IV.3)* et *Re (IV.4)* ressemble à la réduction du sélénium à quatre électrons *Re (IV-2)*, ce qui a également été observé par d'autres auteurs [61].

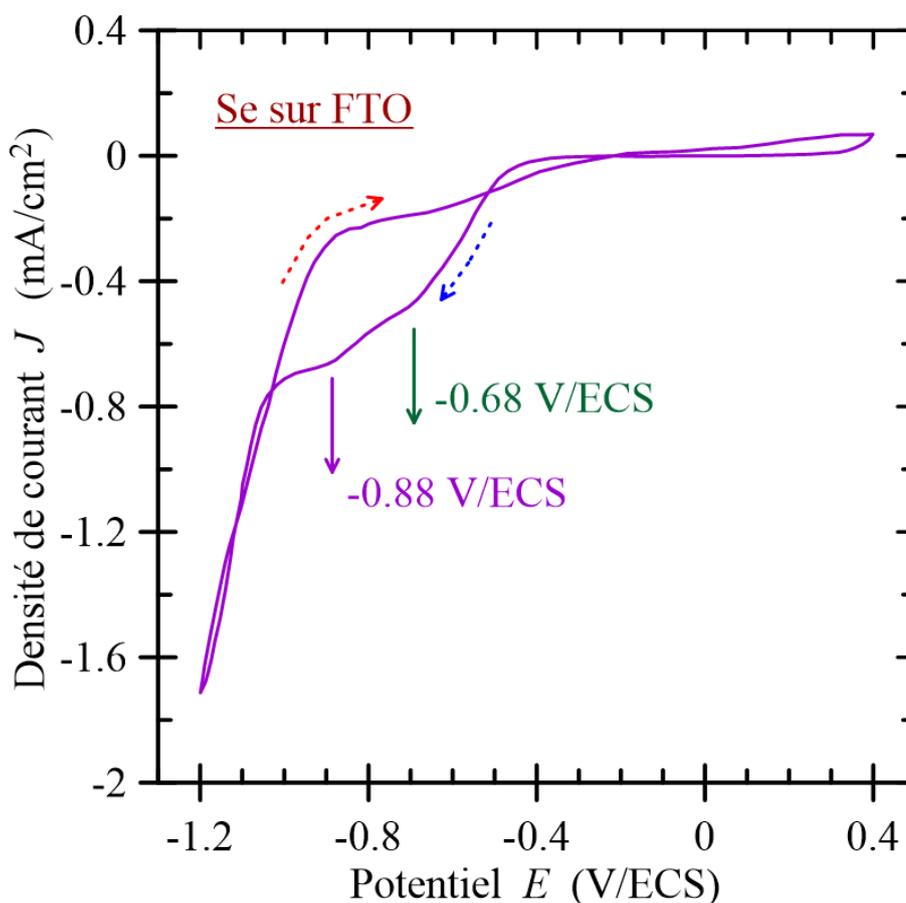


Figure IV.3 Voltamogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de KCl et 4 mM SeCl_4 .





c) Comportement en présence de In

La Figure IV-3 montre un voltamogramme en présence de 8 mM de $InCl_3$ et 0.1M de KCl. Le premier pic à -0.87 V/ECS est attribué à la réduction de In^{3+} en In^+ selon la réaction *Re (IV.5)*. Le second pic à environ -1.01 V/ECS est dû à la réduction de In^+ en In métallique selon la réaction *Re (IV.6)*. Au balayage retour le pic d'oxydation de In est observé à -0.66 V/ECS [62] d'où l'indium commence à se déposer sur l'électrode de travail.

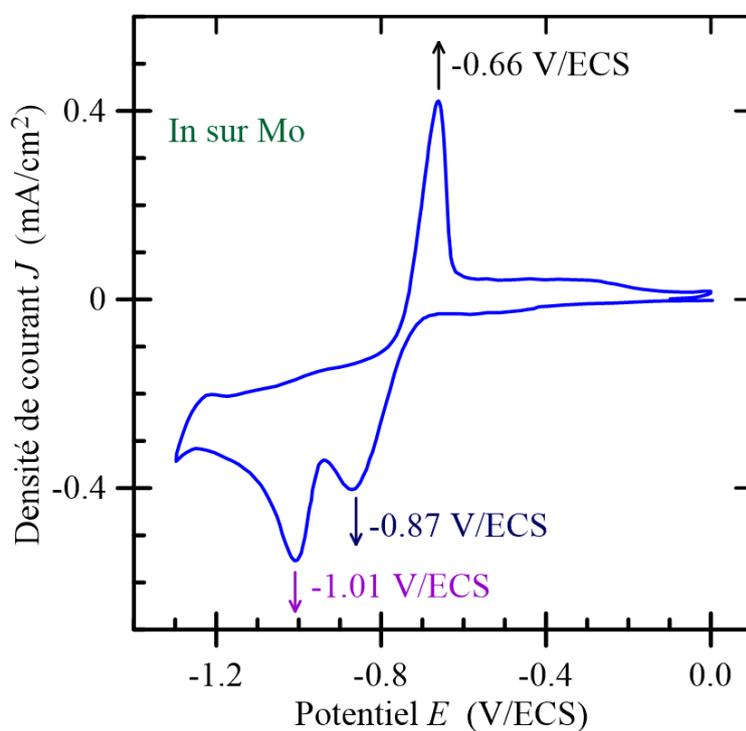


Figure IV.4 Voltamogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de $LiClO_4$ et 4 mM $InCl_3$.



d) Comportement en présence de Cu-Se

La Figure IV.5 montre un voltamogramme en présence de 2 mM de CuCl_2 , 4 mM de SeCl_4 et 0.1 M de KCl. Une diminution du courant à - 0.2 V/ECS, qui est caractéristique du processus UPD de réduction de Cu^{2+} sur la surface du Mo. Un pic à -0.4 V/ECS est attribué à la réduction de Cu^{2+} en Cu selon la réaction *Re (IV.2)*. On remarque que le courant initial dans la solution de Cu-Se est plus grand que celui dans la solution de Cu, cela peut être expliqué comme suit : la réaction impliquant Cu^+ et H_2SeO_3 se produit précédée par la réaction *Re (IV.7)*, et la consommation de Cu^+ favorisant la réduction de Cu^{2+} en Cu^+ , en conséquence, le courant devient plus grand. La réduction suivante, le deuxième pic à -0.7 V/ESC, se réfère à un dépôt simultané de cuivre et de sélénium avec une proportion variée selon *Re (IV.8)*.

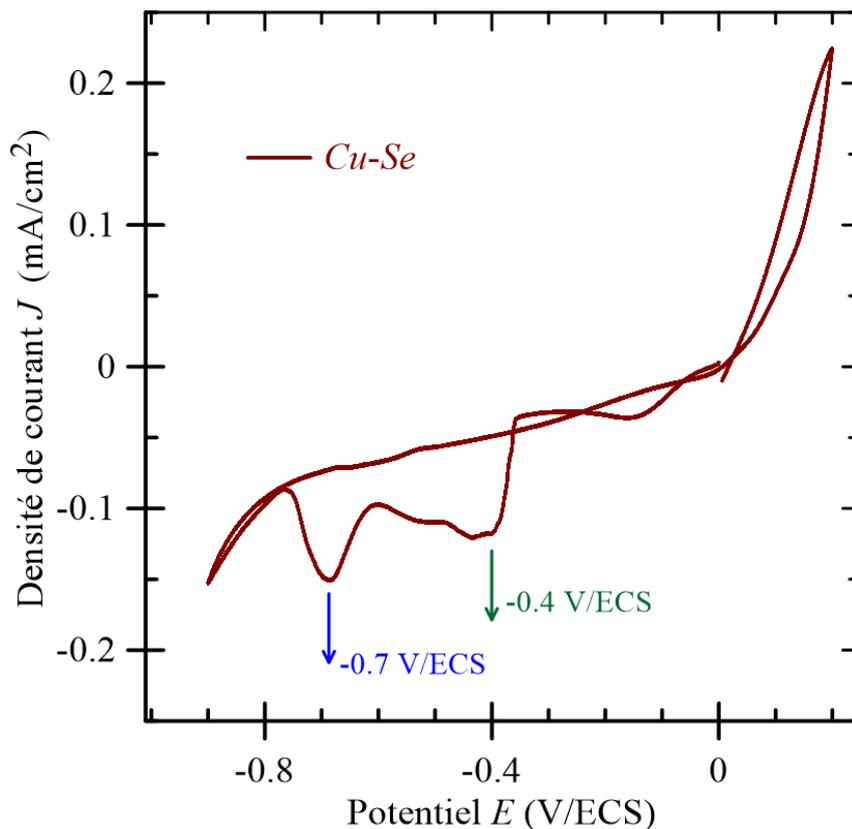
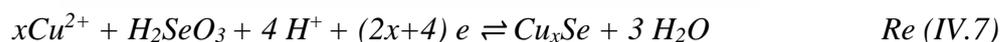


Figure IV.5 Voltamogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de KCl, 2 mM CuCl_2 et 4mM de SeCl_4 .





e) Comportement en présence de In-Se

La Figure IV.6 montre un voltamogramme enregistré en un électrolyte contenant 2 mM de $InCl_3$, 4 mM de $SeCl_4$ et 0.1 M de KCl. Pour la solution In-Se, le dépôt de sélénium a été observé de nouveau à -0.55 V/ECS. Cependant, le courant de cette fonction de réduction est légèrement plus grand que celui dans la solution de Se. Cette augmentation du courant est causée par la contribution d'une réaction de réduction supplémentaire, ce qui implique la formation du séléniure d'indium selon *Re (IV.9)*. Le dépôt de In commence donc plus tôt sur une surface de Se que sur la surface de Mo. Il est caractérisé par le mécanisme de Kröger [63], qui est due à la forte énergie de formation de In_2Se_3 .

Evidemment, la réduction de Se (IV) à six électrons montre une évolution positive importante, révélant que les ions de In contribuent à encourager la réduction en six électrons de H_2SeO_3 , et encore, c'est parce que le H_2Se généré réagit immédiatement avec In (le second pic -0.95 V/ECS) dans la solution selon *Re (IV.10)* en raison de la grande énergie de formation de In_2Se_3 (386.35kJ/mol). En combinant les réactions chimiques *Re (IV.3)* et *Re (IV.10)* pour former *Re (IV.11)*, il est une fois de plus indicatif que In favorise la réduction à six électrons du H_2SeO_3 .



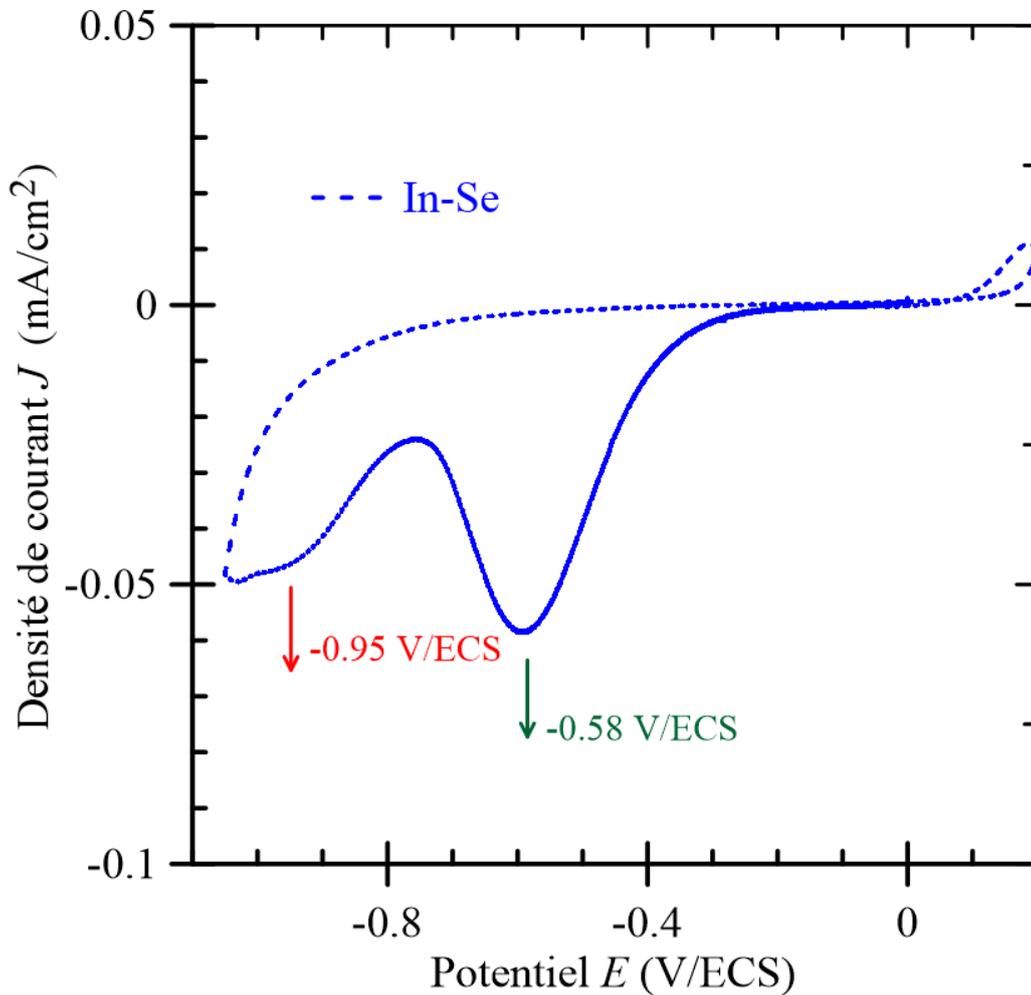


Figure IV.6 Voltammogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de KCl, 2 mM InCl₃ et 4 mM de SeCl₄.

f) Comportement en présence de Cu-In-Se

L'analyse de la cinétique de dépôt du ternaire Cu-In-Se est effectuée à partir d'un bain contenant les ions Cu⁺², In⁺³, et Se⁺⁴ et 1M de. La figure (IV.7) présente un voltammogramme de l'oxydoréduction du Cu-In-Se sur Mo et Si pour un pH de 2. La vitesse de balayage du potentiel est fixée à 20 mV/s.



Lors du balayage aller vers les potentiels négatifs, les courbes sont similaires, sur Mo, en partant du potentiel de circuit ouvert de -0.2 V/ECS, une variation légère du courant jusqu'à un potentiel de -0.3 V/ECS, qui correspond à la réduction de cuivre selon probablement les réactions *Re (IV.12)*. Au-delà de -0.3 V/ECS une chute importante du courant qui correspond au dépôt massif de sélénium selon la réaction chimique *Re (IV.13)*. A un potentiel de -1 V/ECS, on enregistre une chute brutale du courant cathodique qui correspond à la réduction des ions d'indium selon *Re (IV.14)*. Sur Si, les trois vagues sont visibles à des polarisations assez faibles. Ce décalage est probablement dû au fait que le molybdène conduit électriquement mieux que le silicium.

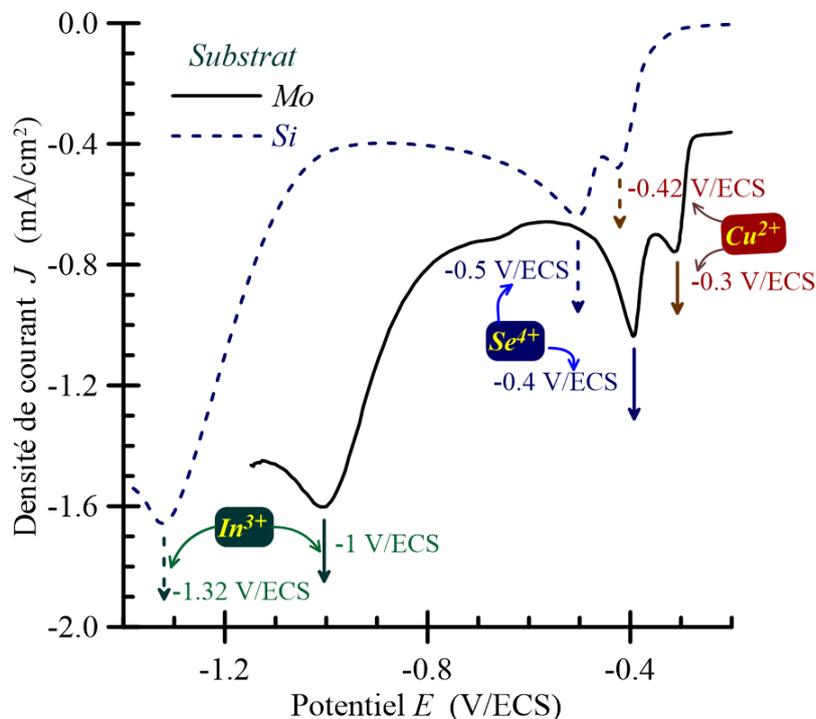
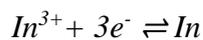
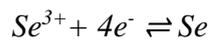
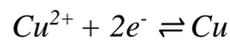


Figure IV.7 Voltammogrammes dans un électrolyte contenant 2 mM CuCl_2 , 2 mM InCl_3 et 4 mM de SeCl_4 .



IV.3.2 Etude préliminaire sur électrode de FTO :

a) Comportement en présence de Cu

La figure IV.8 montre un voltamogramme enregistré à partir d'une électrode de FTO baignant dans une solution aqueuse de 4 mM de chlorure de cuivre (CuCl_2) et de 0.5 M KCl. Le pH de la solution était de 3.

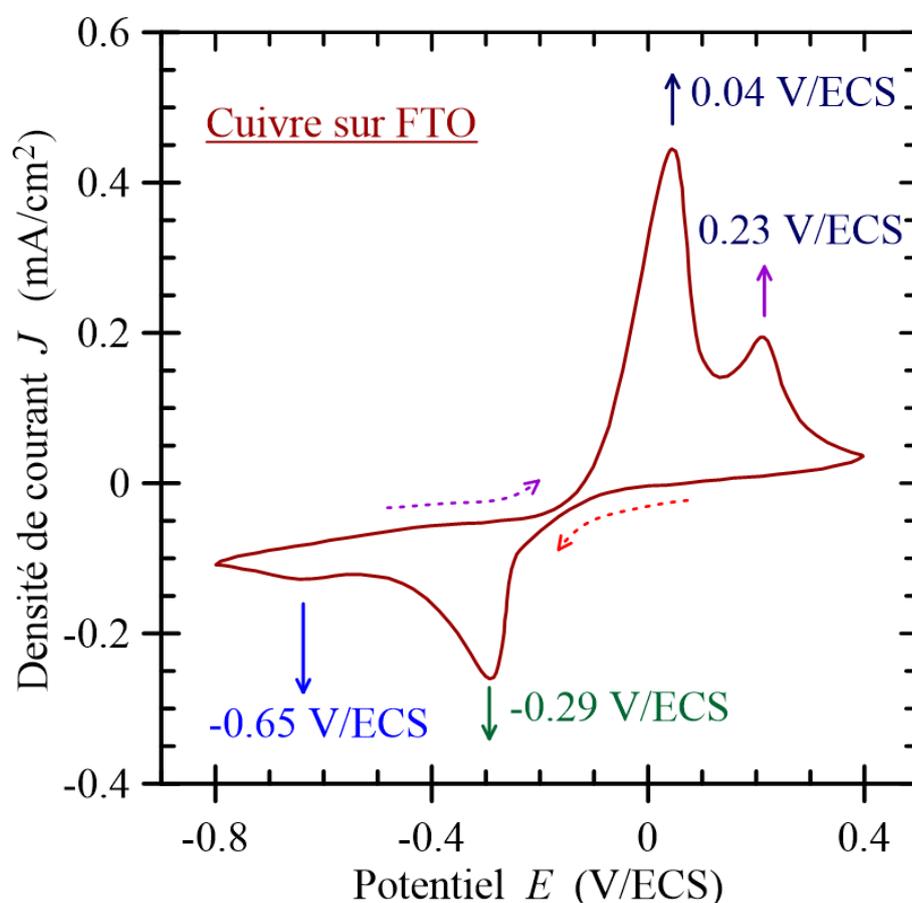


Figure IV.8 Voltamogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de KCl et 5 mM CuCl_2 .

Comme il a été rapporté dans la littérature [35], le premier pic à -0.29 V/ECS est attribué à la réduction de Cu^{2+} en Cu^+ selon *Re (IV.15)* et le second pic à environ -0.65 V/ECS est attribué à la réduction de Cu^+ en Cu selon la réaction *Re (IV.16)*. Au balayage retour, grâce à la réversibilité du couple Cu (II)/Cu , la présence des deux pics à 0.04 et



0.23 V/ECS sont associées à l'oxydation du cuivre qui se dépose durant la polarisation cathodique.



b) Comportement en présence de In

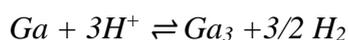
Pour étudier l'électrochimie de l'indium sur FTO, nous avons effectué une voltammétrie cyclique d'une solution aqueuse de 4 mM de chlorure d'indium (InCl_3) et de 0.1 M LiClO_4 sur une électrode de FTO. Le pH de la solution était de 3. Le voltamogramme illustré dans la Figure IV.9 a été enregistré dans une plage de potentiels de -0.1 à -1 V/ECS à une vitesse de balayage de 20 mV/s. Celui-ci est caractérisé par la présence du pic de réduction au voisinage de -0.78 V/ECS, correspondant à la réduction d'indium trivalent sur FTO *Re (IV.14)*. Au balayage de retour, un pic d'oxydation est observé au voisinage de -0.65 V/ECS, ce qui correspond à l'oxydation de l'indium, qui commence à se déposer sur la surface de l'électrode FTO. La présence d'un croisement entre le balayage cathodique et anodique confirme la présence d'un processus de nucléation et la formation d'une nouvelle phase ; ce qui présume une modification de l'état de surface de l'électrode.

c) Comportement en présence de Ga

La figure IV.10 montre un voltamogramme enregistré avec 4 mM $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ dans l'électrolyte avec 0.1 M de LiClO_4 . Aucune vague de réduction spécifique au Ga (III) n'est observée. En effet, la réduction de Ga (III) s'effectue dans la même gamme de potentiels que la réduction des protons. Aucun pic d'oxydation n'est mis en évidence lors du balayage retour, comme cela a déjà été observé. Une explication



possible est que l'oxydation du Ga a lieu chimiquement lors du balayage retour, suivant la réaction *Re (IV.17)*. Les deux paliers centrés à -0.75 V/ECS au balayage aller et à -0.66 V/ECS au balayage retour correspondent à la formation de Ga₂O₃ [64]. En effet, le milieu n'est pas tamponné, et les variations de pH peuvent impliquer un dépôt d'oxyde/hydroxyde de gallium.



Re (IV.17)

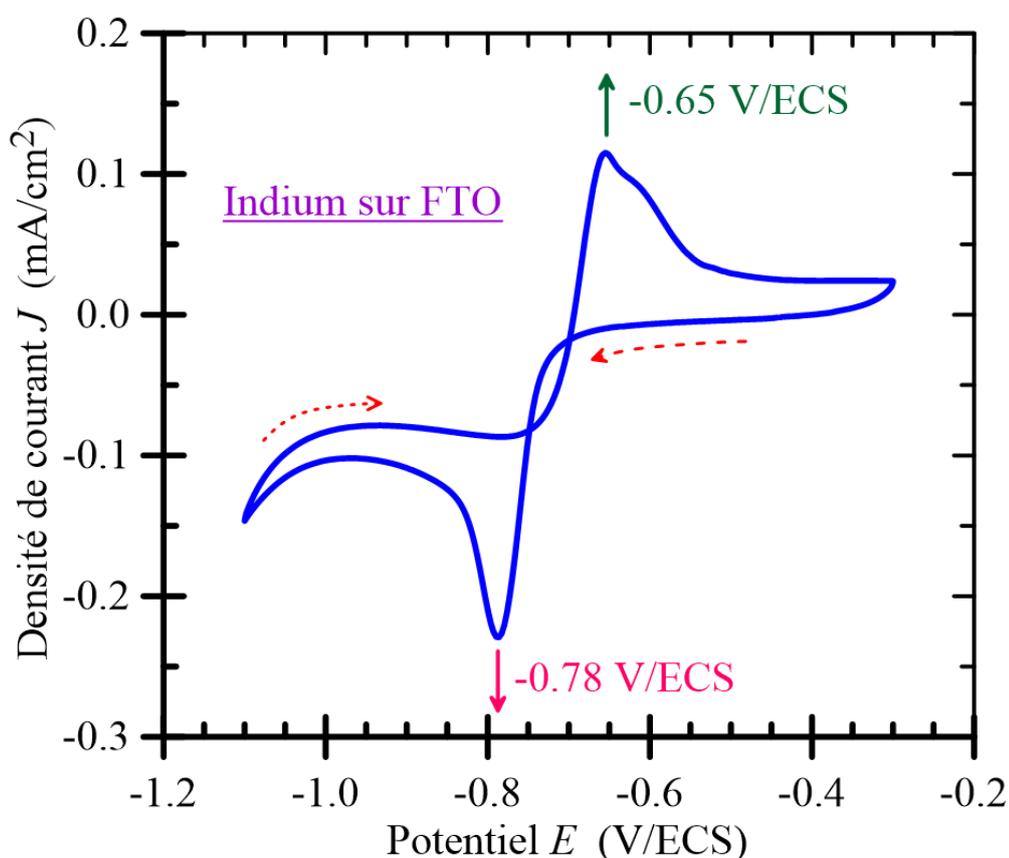


Figure IV.9 Voltamogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de LiClO₄ et 4 mM InCl₃.

d) Comportement en présence de Cu-Ga

Nous avons effectué une voltammétrie cyclique d'une solution aqueuse qui contient 0.1M de LiClO₄, 2 mM CuCl₂ et 2 mM Ga(NO₃)₃, avec un pH ajusté à 2. Le



cycle, illustré dans la Figure IV.11 a été enregistré dans la plage de potentiels allant de -0.4 à -1.8 V/ECS à une vitesse de balayage de 20 mV/s.

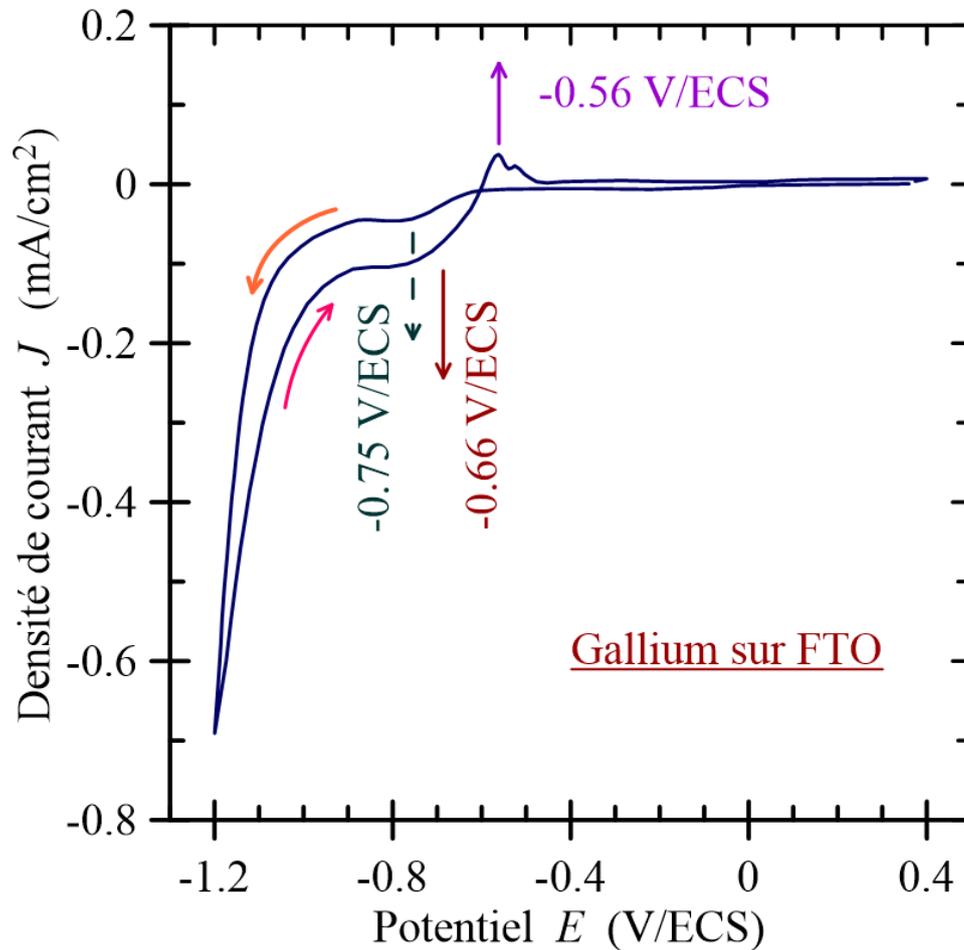
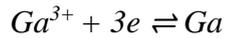


Figure IV.10 Voltamogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de LiClO_4 et 4 mM $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$.

D'après le voltamogramme, le pic à -0.63 V/ECS correspond à la réduction de Cu selon *Re (IV.1)*, tandis que celui à -1.25 V/ECS est dû à la réduction de Ga selon *Re (IV.18)*. Par rapport aux résultats de dépôt obtenus des constituants élémentaires, on remarque que le pic de Cu s'est déplacé vers des potentiels positifs alors que celui de Ga s'est rapproché des potentiels négatifs.





Re (IV.18)

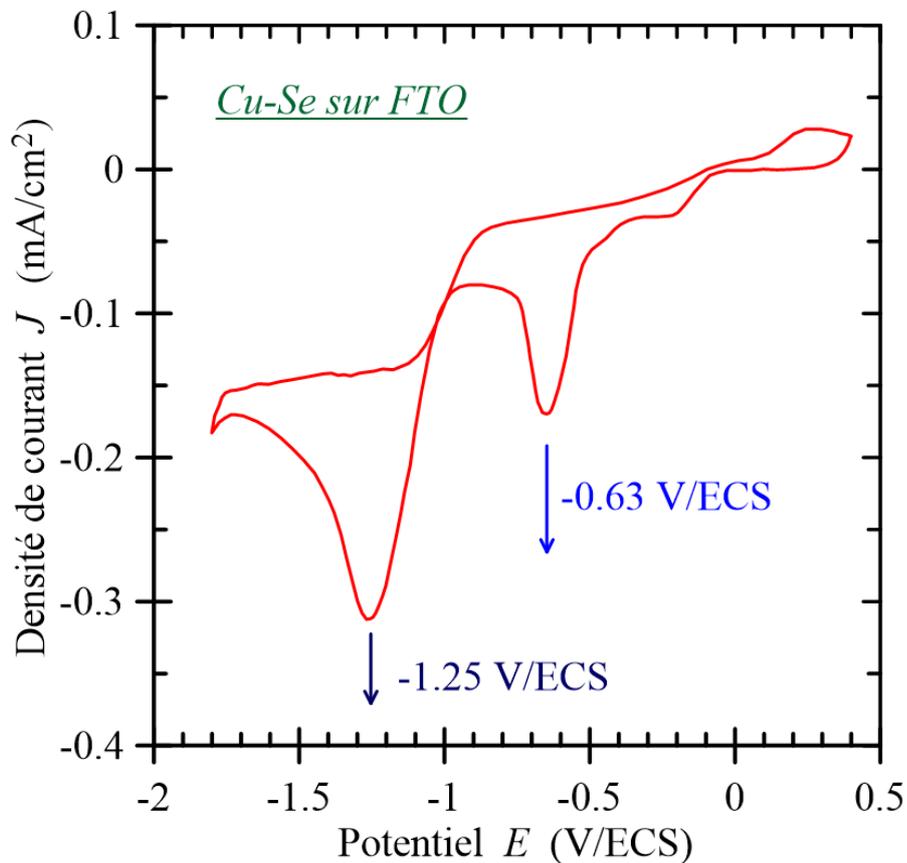


Figure IV.11 Voltamogramme dans un électrolyte contenant 0.1 M de LiClO_4 et 2 mM CuCl_2 et 2 mM $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$.

e) Comportement en présence de Cu-Ga-Se

La Figure IV.12 présente la courbe de voltammétrie cyclique d'une solution aqueuse contenant les sels métalliques : 2 mM CuCl_2 , 2 mM $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ et 2 mM SeCl_4 , conjointement avec 0.1 M de LiClO_4 . Le balayage dans la région cathodique a montré la présence de pics de réduction des trois constituants : le cuivre, le sélénium et du gallium aux potentiels de -0.2, -0.77 et -1.48 V/ECS, respectivement. Dans le balayage inverse, le pic d'oxydation intense observé au voisinage de -0.41 V/ECS est attribué à



l'oxydation de gallium. Les deux autres pics observés autour des potentiels -0.15 et -0.28 V/ECS sont attribués à deux étapes d'oxydation de cuivre, respectivement.

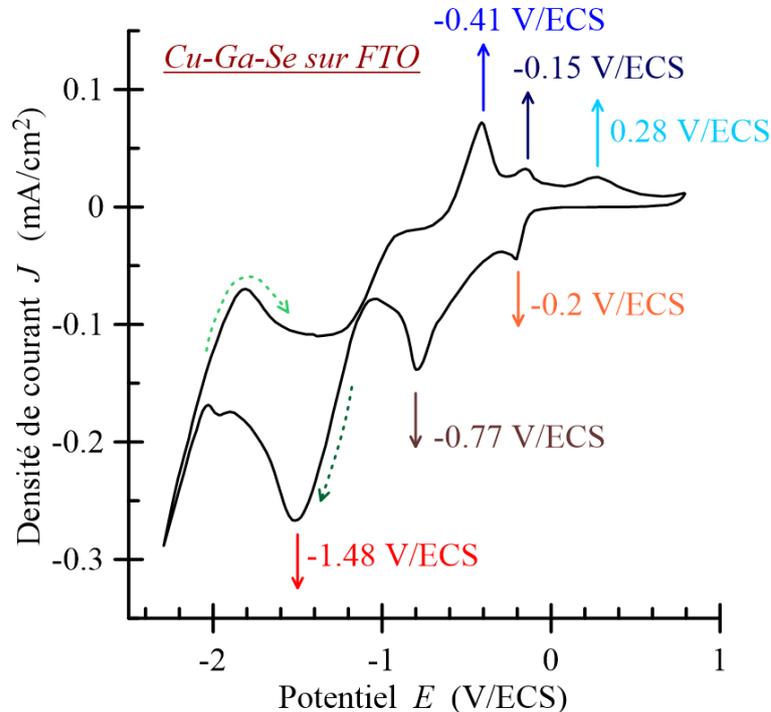


Figure IV.12 Voltamogramme dans un électrolyte contenant 0.1M de LiClO_4 , 2 mM CuCl_2 , 2 mM $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ et 2 mM SeCl_4 .

f) Comportement en présence de Cu-In-Ga-Se

La Figure IV.13 montre deux cycles voltampérométriques consécutifs obtenus sur le FTO dans une solution de 2.8 mM CuCl_2 , 2.6 mM InCl_3 , 9.5 mM GaCl_3 et 7.8 de SeCl_4 , ensemble avec 0.1 M de citrate de sodium. Le pH de la solution a été ajusté à 2.6, et la vitesse de balayage du potentiel étant 20 mV/s.

Les deux cycles voltampérométriques présentent des caractéristiques différentes. Durant le premier cycle, lors du balayage aller, la densité du courant à -0.3 V/ECS est faible, de l'ordre de $-0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, mais laisse supposer une vague de réduction de cuivre. Au-delà de cette zone, on observe deux vagues de réduction



successives à -0.65 V/ECS (réduction de Se), puis -0.74 V/ECS (réduction de In) suivie d'un pseudo-plateau pour lequel la densité de courant diminue lorsque le potentiel diminue. A partir de -1.21 V/ECS, la densité de courant augmente rapidement (réduction de Ga).

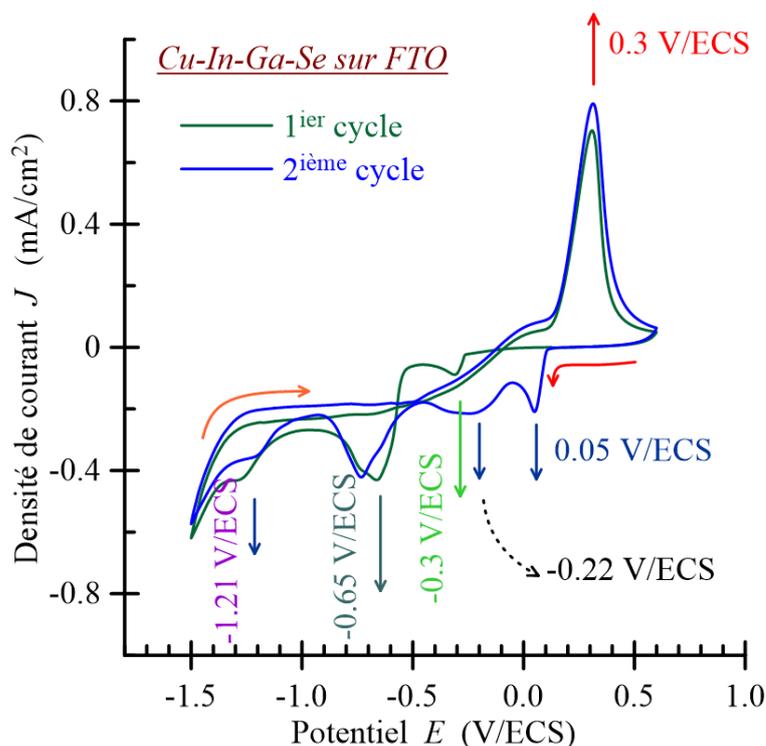


Figure IV.13 Voltammogrammes dans un électrolyte contenant 2.8 mM CuCl_2 , 2.6 mM InCl_3 , 9.5 mM GaCl_3 et 7.8 de SeCl_4 , ensemble avec 0.1 M de citrate de sodium.

Lors du second cycle, au début de balayage la courbe ne se superpose pas à celle du premier, de plus, on note que deux premiers pics cathodiques présentent une densité de courant plus importante que celles des pics associés au premier cycle. Ceci est probablement dû à la formation d'une couche passivante rigide de forte conductivité électronique, à la surface de l'électrode, durant le premier cycle. Cette couche rend ainsi la réduction de cuivre possible vers -0.05 V/ECS et la réduction de sélénium devient importante à partir d'environ -0.22 V/ECS.



IV.4 Propriétés des films de CuInSe₂ :

IV.4.1 Structure des films :

a) Structure films CIS juste après la synthèse

La qualité structurale des films CIS brutes (juste après la synthèse) ne semble pas être influencée par le type du substrat utilisé. Dans la Figure IV.14(a et b) on montre les spectres de diffraction aux rayons X des films CIS élaborés sur des substrats Mo et Si, respectivement, et ceci à deux différents potentiels imposés de déposition. On rappelle que l'identification des phases se fait en comparant les spectres expérimentaux aux données de référence ASTM.

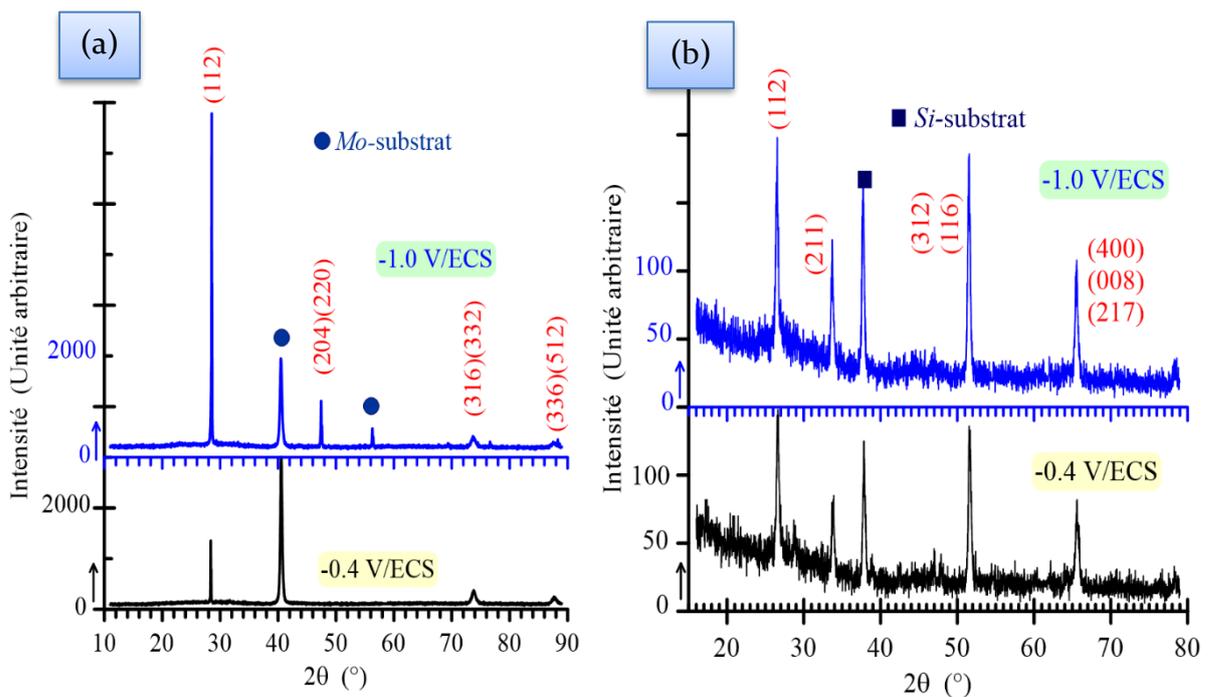


Figure IV.14 Diffractogrammes RX des films préparés sur (a) Mo et (b) Si.

La raie détectée la plus intense dans tous les motifs, observée autour de $2\theta = 27^\circ$, est celle de la structure chalcopyrite (112). Plus de lignes de la structure chalcopyrite sont visibles dans le motif XRD du film mince qui a été électrodéposé sur



Mo avec le potentiel imposé -1 V/ECS. Pendant ce temps, les motifs XRD enregistrés des films minces qui ont été électrodéposés sur Si sont plus riches en traits caractéristiques de la structure chalcopyrite sans aucune précipitation de phase secondaire. Pour les deux substrats, les intensités des pics sont plus élevées dans le cas où le potentiel imposé est de -1 V/ECS, signe d'une meilleure structure de cristallinité.

b) Structure films CIS après recuit

Différents types de recuit ont été utilisés dans la littérature afin d'améliorer la qualité cristallographique des couches minces CIS : le recuit sous vide, sous gaz noble (neutre) et sous atmosphère de sélénium [65]. Dans notre cas, nos échantillons ont été traités thermiquement sous vide à la pression de 10^{-6} mbar à différentes températures pendant 30 minutes. La Figure IV.15 illustre les diffractogrammes de rayons X mesurés à partir d'échantillons ayant subi un recuit.

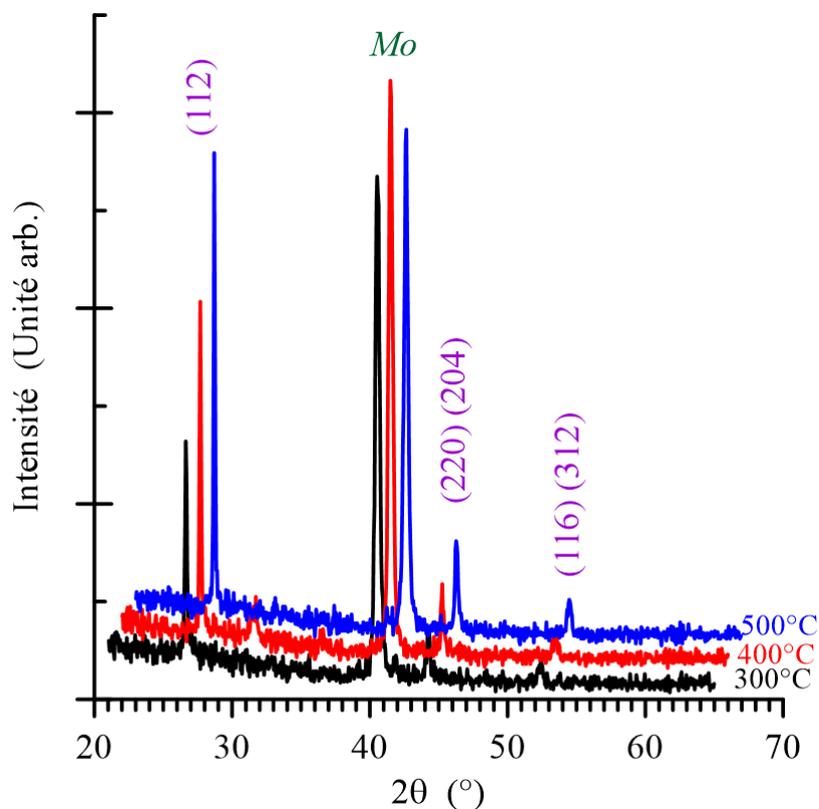


Figure IV.15 Diffractogrammes RX des films électrodéposés sur Mo et ayant subi un recuit.



Ici, les échantillons qui ont été soumis au traitement thermique ont tous été déposés dans les mêmes conditions, c'est-à-dire au potentiel imposé de dépôt de - 500 mV/ECS pendant 30 minutes. Une nette amélioration est observée en tenant compte de l'intensité des raies principales du composé CIS.

La taille des cristallites et paramètres de maille ont été calculés à partir des raies de diffraction. Nous avons estimé la taille moyenne des cristallites à partir de l'élargissement du XRD, qui est donné par la formule de Scherrer [66-68] :

$$d_{moy} = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (IV-1)$$

où κ est un facteur de forme sans dimension (ici, $\kappa = 0.94$), $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ est la longueur d'onde des rayons X et β est l'élargissement à la moitié de l'intensité maximale (FWHM). Les résultats, présentés dans le Tableau IV.1 montrent que la taille des cristallites obtenue pour le film synthétisé sur molybdène est supérieure à celle de ceux électrodéposés sur Si.

Tableau IV.1- Taille des cristallites.

Potentiel imposé (V/ECS)	Raie	Position 2θ (°)	FWHM β (°)	Taille de Crystallite d_{moy} (nm)
Mo - substrat				
-0.4	(112)	28.38	0.1342	56.05
-1.0	(112)	28.54	0.1129	66.68
Si - substrat				
-0.4	(112)	26.62	0.4556	16.58
	(211)	33.81	0.3851	19.29
	(312)	51.62	0.4195	16.66
	(400)	65.61	0.5699	11.45
-1.0	(112)	26.51	0.4425	17.08
	(211)	33.70	0.3820	19.45
	(312)	51.52	0.4026	17.37
	(400)	65.53	0.4793	13.62



Concernant les paramètres de maille, les résultats obtenus sur les deux substrats révèlent un paramètre a identique pour les deux substrats. En revanche, le paramètre c possède une valeur légèrement faible sur Si. En comparaison aux valeurs théoriques de CuInSe_2 ($a = 5.782 \text{ \AA}$, $c = 11.62 \text{ \AA}$ [69]), le paramètre a présente des valeurs un peu supérieures ; en revanche, les valeurs expérimentales de c sont inférieures à la valeur rapportée dans la littérature.

Tableau IV.2- Estimation des paramètres de maille des couches minces électrodéposées de CIS.

Potentiel imposé (V/ECS)	Paramètres de maille	
	a (Å)	c (Å)
Sur Mo		
-1.0	5.786	11.02
Sur Si		
-1.0	5.789	11.015

Tableau IV.3 - Taille moyenne des cristallites des couches de CuInSe_2 déposé sur Mo et ayant subi un recuit.

Température	Raie	Position	FWHM	Taille de cristallite
		2θ (°)	β (°)	d_{moy} (nm)
300°C	112	26.65	0.299	25.24
	204	44.25	0.381	18.89
	116	52.38	0.331	21.027
400°C	112	26.698	0.277	27.238
	204	44.27	0.365	19.686
	116	52.45	0.432	16.138
500°C	112	26.652	0.26	29.094
	204	44.237	0.374	19.223
	116	52.421	0.381	18.308



En ce qui concerne l'effet du traitement thermique sur la taille moyenne des cristallites, l'estimation a été déterminée en utilisant la formule de Scherrer pour trois pics différents des diagrammes de rayons X. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.3. Ces données indiquent que la taille de cristallite CuInSe_2 a augmenté après le processus thermique, la taille de cristallite la plus élevée étant atteinte à 500°C .

IV.4.2 Morphologie des films :

Afin de mettre en évidence l'influence du potentiel sur les paramètres morphologiques des films, des dépôts ont été réalisés à deux valeurs du potentiel imposé sur Mo et Si. L'électrolyte utilisé dans cette partie est composé de 2 mM CuCl_2 , 2 mM InCl_3 et 4mM de SeCl_4 .

La Figure IV.16 montre des micrographies MEB de CIS telles que déposées sur des substrats de verre revêtus de Mo aux potentiels imposés de -0.4 et -1.0 V/ECS. En examinant la surface du film mince qui a été électrodéposé à -0.4 V/ECS, Figure 16-a, on remarque la présence de petits grains presque sphériques d'une taille estimée à moins de $0.5 \mu\text{m}$ qui sont répartis uniformément sur l'ensemble de la surface et sont attribués à la structure CuInSe_2 (suite à une analyse EDS). D'autre part, l'image de surface MEB du film mince qui a été électrodéposé à -1 V/ECS, Figure IV.16-b, montre des grains presque sphériques de taille plus grande que celle formée à -0.4 V/ECS, cependant, ils sont plus dispersés en surface.

La figure IV.17 montre des images MEB de surface de couches minces CIS déposées sur des substrats de silicium aux potentiels imposés de -0.4 et -1.0 V/ECS. L'image MEB obtenue du film mince qui a été électrodéposé avec le potentiel imposé de -0.4 V/ECS, Figure IV.17-a, montre une morphologie de chou formée par des grains CIS de tailles allant de 0.1 à $0.5 \mu\text{m}$. Il semble qu'ils se soient agglutinés pour former des agrégats de plus grande taille. D'autre part, pour le film mince qui a été synthétisé



avec -1.0 V/ECS comme potentiel imposé, Figure IV.17-b, l'image de surface est totalement différente. Apparemment, la structure est composée de deux couches, une en profondeur (image floue) formée par des grains d'une taille moyenne de $0.2 \mu\text{m}$ et une autre couche de surface (image claire) ayant une forme de rosiers de sable de granulométrie supérieure à $1 \mu\text{m}$, attribué à la formation de CIS.

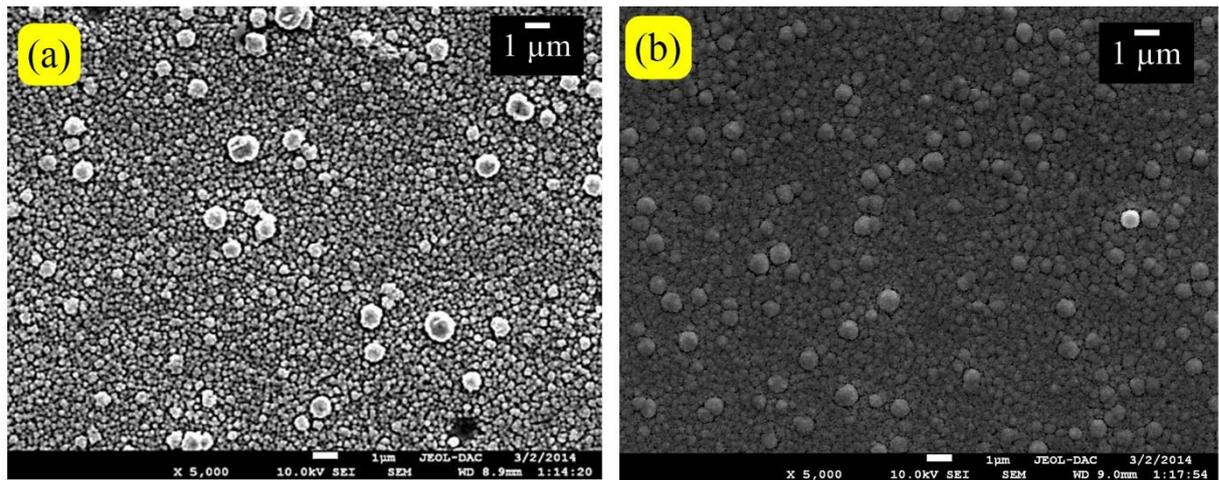


Figure IV.16 Images MEB des couches CIS électrodéposées sur Mo à deux différents potentiels imposés. (a) -0.4V/ECS ; (b) -1V/ECS .

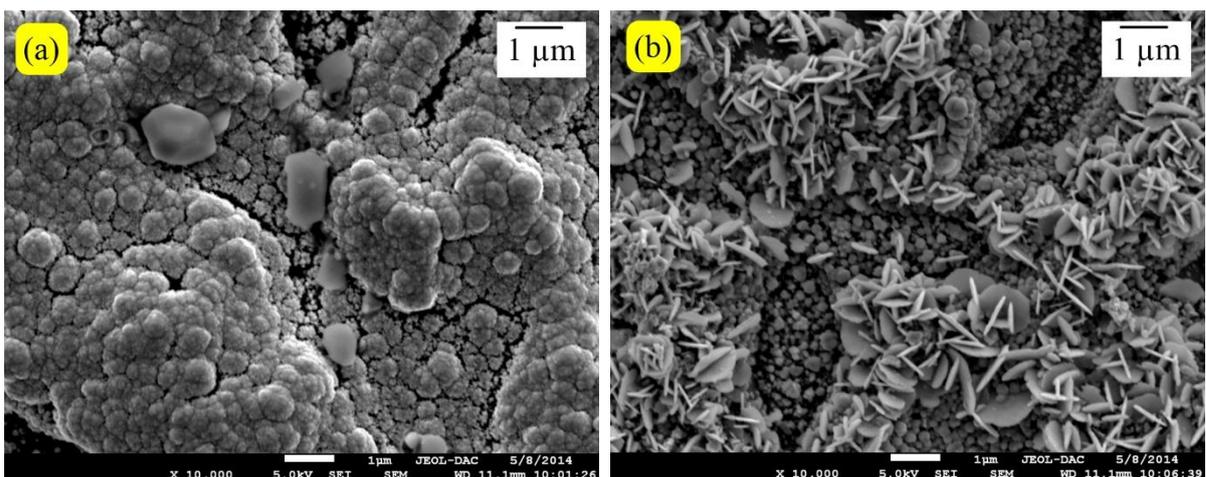


Figure IV.17 Images MEB des couches CIS électrodéposées sur Si à deux différents potentiels imposés. (a) -0.4V/ECS ; (b) -1V/ECS .



IV.4.3 Analyse de composition :

La Figure IV.18-a illustre la composition atomique élémentaire des films CIS électrodéposés en fonction des potentiels imposés sur des substrats Mo. A mesure que l'amplitude du potentiel imposé devient plus négative, les quantités déposées de In et de Se diminuent. Le pourcentage de poids atomique de Cu est très faible à des potentiels de dépôt de -0.3 et -0.4 V/ECS, mais commence à augmenter régulièrement à mesure que le potentiel imposé est réglé sur des valeurs inférieures. Une représentation sous forme triangulaire du pourcentage de la teneur en poids atomique des différents échantillons est donnée à la Figure IV.18-b. Pour des raisons de comparaison, nous avons ajouté le cas idéal d'une composition stœchiométrique. On constate que la composition du film déposé à -0.5 V/ECS est la plus proche du rapport de composition.

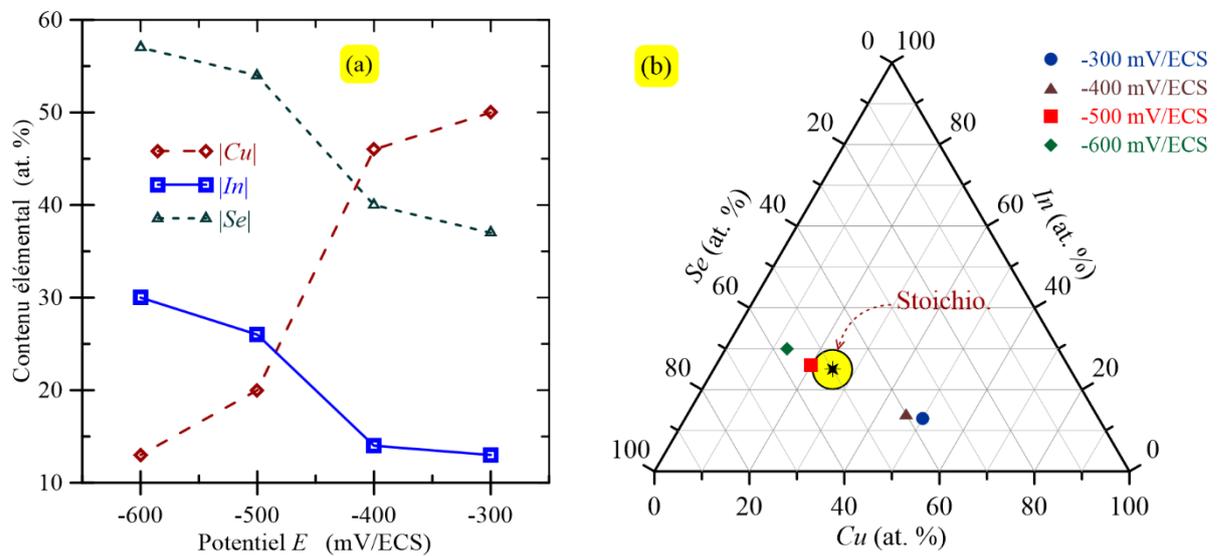


Figure IV.18 Composition en poids atomique à différents potentiels imposés. (a) dépendance des teneurs en Cu, In et Se ; (b) Diagramme de représentation de la composition triangulaire par rapport au cas idéal.



IV.4.4 Analyse microscopique à force atomique (AFM) :

Nous avons utilisé dans ce travail un microscope à force atomique de marque « Asylum Research » avec une micro-pointe pyramidale intégrée. Le rayon de courbure de l'extrémité de la pointe est compris entre 10 et 100 nm. Les zones numérisées varient entre $500 \times 500 \text{ nm}^2$ et $20000 \times 20000 \text{ nm}^2$.

La Figure IV.19 montre des images topographiques tridimensionnelles comparatives de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ de surface de films CuInSe_2 qui ont été synthétisés sur des substrats en verre revêtu de Mo avec les potentiels imposés de -0.4 et -1 V/ECS . Pour le dépôt à -0.4 V/ECS , comme le montre la Figure IV.19-a, on observe l'apparition d'un comportement de gonflement d'une partie de la surface, ce qui confirme le développement du CIS, la hauteur moyenne est proche de $1 \mu\text{m}$. La surface a une rugosité de 88.35 nm . Sur la figure IV.19-b, on remarque la présence d'un comportement de ballonnement au sein du film. Ce dernier a montré une rugosité élevée qui avoisine $0.15 \mu\text{m}$. A partir de la Figure IV.19, un changement de surface est observé avec des changements du potentiel imposé. Là encore, on constate que des films de bonne morphologie sont obtenus avec un potentiel imposé $E = -1 \text{ V/ECS}$.

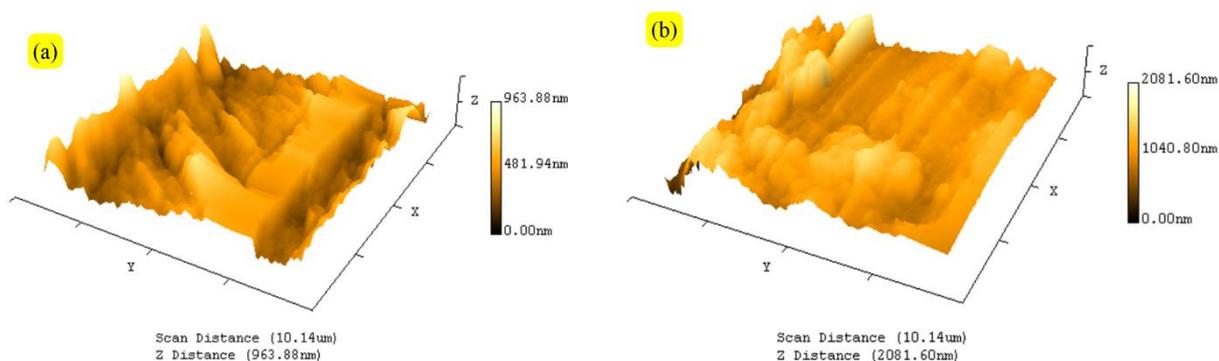


Figure IV.19 Micrographies AFM d'électrodéposition sur des substrats Mo de surfaces de films CuInSe_2 synthétisés aux potentiels imposés de (a) -0.4 et (b) -1.0 V/ECS .



IV.5 Propriétés des films de CuGaSe₂ (CGS) :

IV.5.1 Composition des films :

Afin d'établir le potentiel imposé optimal pour l'aboutissement à l'élaboration de films CuGaSe₂ avec une composition stœchiométrique, on a étudié l'effet du potentiel imposé sur la composition des films. Des dépôts ont été réalisés à différentes valeurs du potentiel (-0.6, -0.8 et -1 V/ECS). L'électrolyte entrepris a des concentrations en CuCl₂, Ga(NO₃)₃ et SeCl₄ de 4 mM, 16 mM et 2 mM, respectivement. Le pourcentage atomique du contenu des éléments présents dans les films électrodéposés de CGS a été déterminé par des analyses EDS, Figure IV.20. Dans tous les cas, un écart à la stœchiométrie optimale du composé CuGaSe₂ a été observé. Pour un potentiel proche de -0.8 V/ECS, le Ga commence à être inséré. La quantité de Ga déposée augmente fortement lorsque le potentiel diminue et le rapport Ga/Cu se maintient autour de 1 avec des potentiels plus négatifs. Bien que le l'échantillon déposé avec -1 V/ECS tend vers une assez proche stœchiométrie.

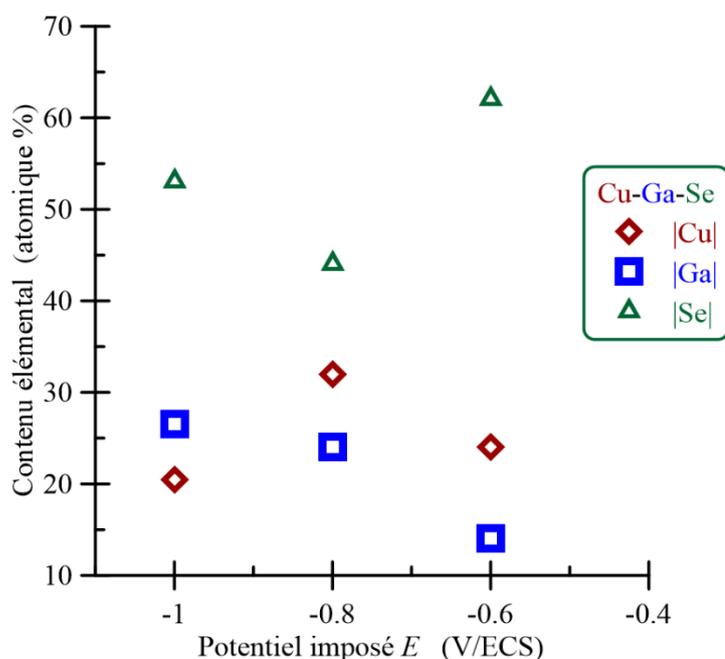


Figure IV.20 Evolution de la composition en fonction du potentiel de dépôt des films électrodéposés CGS.



IV.5.2 Morphologie des films CGS :

L'évolution de recouvrement et de la taille des grains ont été étudiés suivant les valeurs du potentiel imposé sur des substrats du FTO pendant 30 minutes. Les images MEB obtenues sont regroupées sur la Figure IV.21.

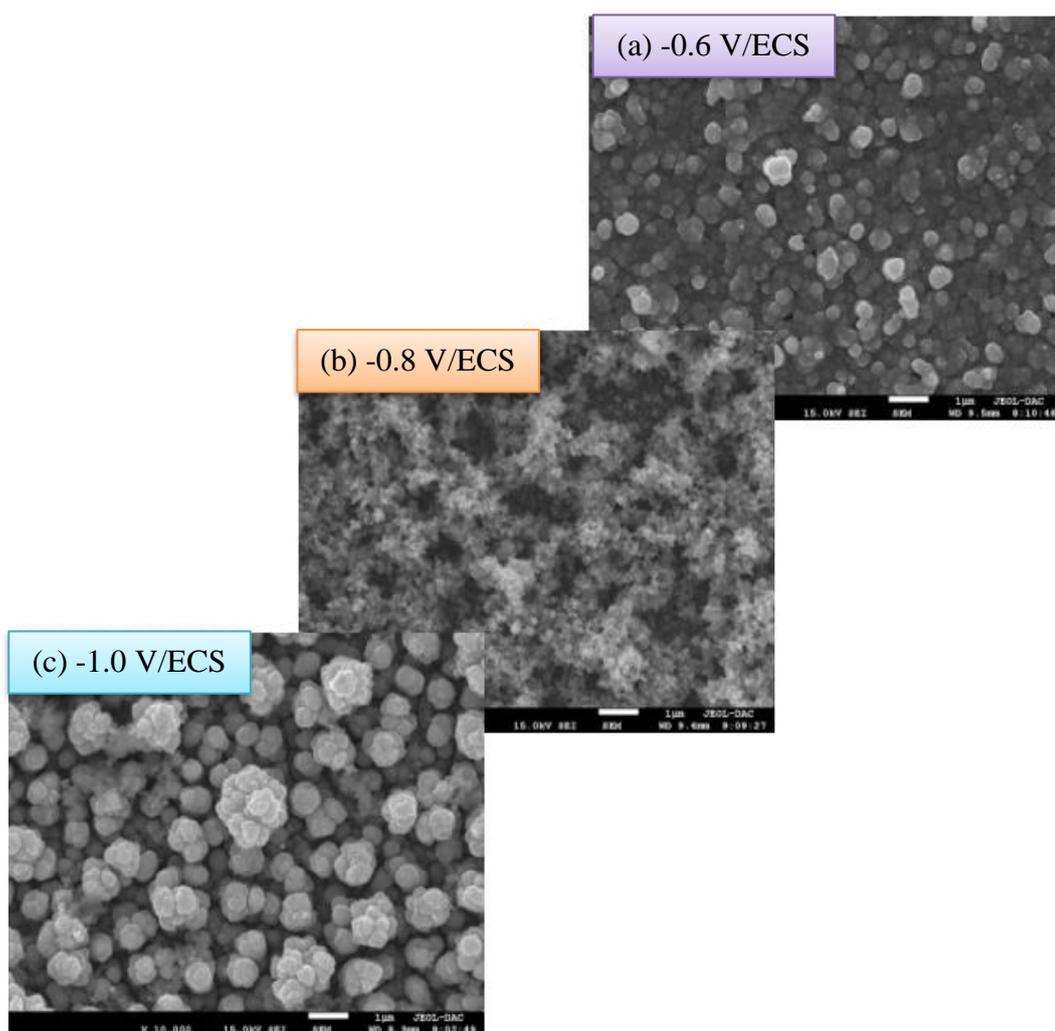


Figure IV.21 Images MEB des films CuGaSe_2 électrodéposés sur FTO à différents potentiels imposés.

On remarque que les films pour les cas où le potentiel imposé est de -0.6 ou -0.8 V/ECS, Figure IV.21-a et b, ont une surface moins homogène et contiennent des amas de grains de dimensions variables. On peut bien voir trois contrastes qui indiquent la



présence de différents composés tels que CuGaSe_2 , CuGa_2Se_3 , Ga_2Se_3 à partir d'analyse EDS, et en particulier le cas de la Figure IV.21-b du film élaboré à -0.8 V/ECS. Tandis que, dans le film élaboré à -1 V/ECS, Figure IV.21-c, celui-ci présente une bonne texture et une grande homogénéité. Ce film a une structure chalcopyrite et possède une moindre présence d'autres phases. Ces résultats sont en parfaite accord les résultats précédents du contenu élémental des films (résultats de EDS).

IV.6 Etude des films du quaternaire $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) :

IV.6.1 Contrôle de la composition :

Le rapport $|\text{Cu}|/(|\text{In}|+|\text{Ga}|)$ doit se situer entre 0.69 et 0.98 et le rapport $|\text{Ga}|/(|\text{In}|+|\text{Ga}|)$ entre 0.21 et 0.38 pour obtenir les meilleurs absorbeurs CIGS [35] produits en utilisant la technique de co-évaporation. Dans notre travail, une gamme de composition un peu plus large a été obtenue, avec des rapports $|\text{Cu}|/(|\text{In}|+|\text{Ga}|)$ entre 0.8 et 1.5 et $|\text{Ga}|/(|\text{In}|+|\text{Ga}|)$ entre 0.1 et 0.6. Dans ce cas particulier, l'électrolyte utilisé contenait 2.8 mM CuCl_2 , 2.6 mM InCl_3 , 9.5 mM GaCl_3 et 7.8 mM de SeCl_4 ensemble avec 0.1 M de citrate de sodium, ce qui nous a permis d'obtenir à pH 2.6, après une polarisation à -0.7 V/ECS, une composition cible de $|\text{Cu}|/(|\text{In}|+|\text{Ga}|) \sim 1.2$ et $|\text{Ga}|/(|\text{In}|+|\text{Ga}|) \sim 0.4$. Donc, il est important de déterminer les paramètres les plus pertinents à modifier pour influencer sur cette composition de manière contrôlée.

a) Effet du potentiel imposé

La Figure IV.22 montre l'évolution de la composition du dépôt du composé quaternaire Cu-In-Ga-Se en fonction du potentiel imposé lors du dépôt des couches minces. A première vue, nous observons que les films analysés contiennent tous environ 50 % de sélénium. Pour les autres éléments, seul le cuivre se dépose à un potentiel de -0.5 V/ECS. A partir de -0.6 V/ECS, l'indium et le gallium commencent à



se déposer et leur teneur augmente de façon importante jusqu'à -0.7 V/ECS. On note une stabilité remarquable de la composition du dépôt entre -0.7 et -0.8 V/ECS.

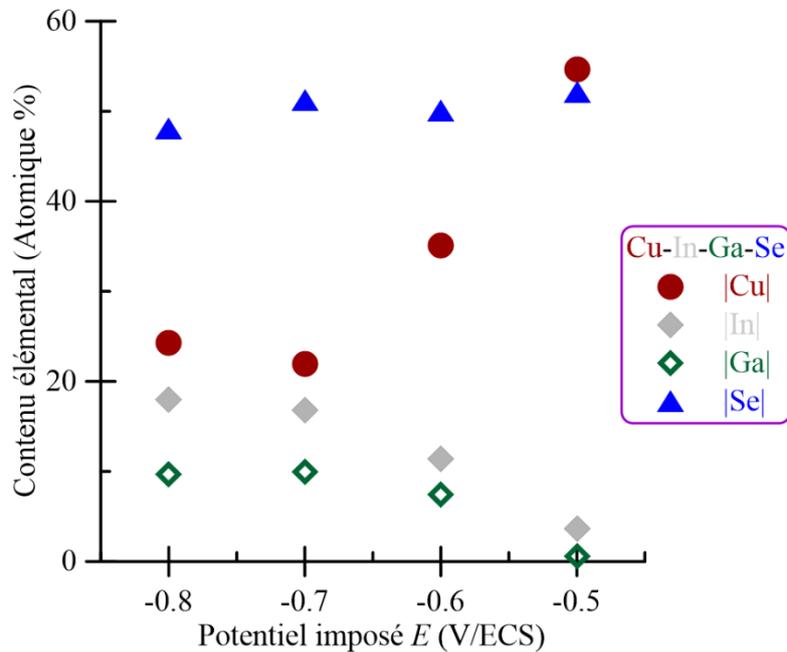


Figure IV.22 Evolution de la composition des films Cu-In-Ga-Se en fonction du potentiel imposé lors de leurs dépôts.

b) Effet du pH

La figure IV.23 présente l'évolution de la composition en fonction du pH de la solution aqueuse utilisée. La composition évolue peu dans la gamme de pH 2.4 et 2.7. Le dépôt de Cu semble être favorisé à pH bas, ce qui peut s'expliquer par un hydrodynamique plus fort dû au dégagement d'hydrogène, favorisant ainsi le dépôt sous contrôle diffusionnel du Cu. A pH 2.7, la teneur en Ga augmente fortement, à ce pH, la formation d'oxydes/hydroxydes de gallium est certainement favorisée à la surface de l'électrode, où le pH augmente suite à la réduction des protons. Comme attendu, la densité de courant, majoritairement due à la réduction des protons,



diminue avec l'augmentation du pH. Un pH autour de 2.6 est donc optimal pour éviter le dépôt d'oxydes tout en limitant le dégagement d'hydrogène.

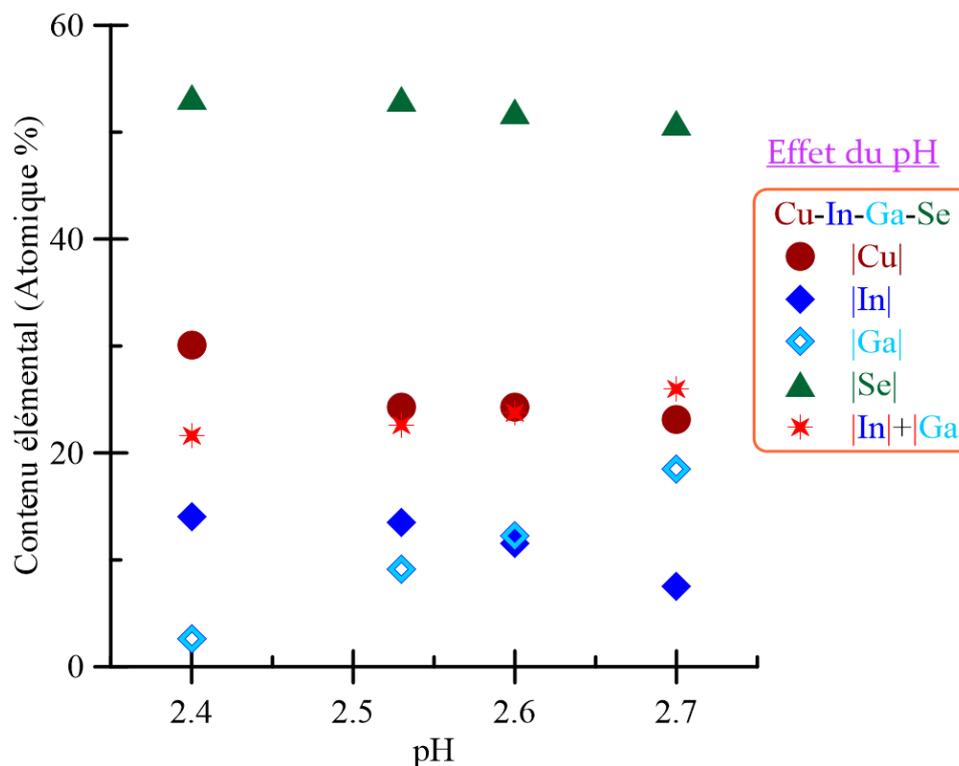


Figure IV.23 Evolution de la composition des films Cu-In-Ga-Se en fonction du pH lors de leurs dépôts.

IV.6.2 Morphologie des films CIGS :

a) Effet du potentiel imposé

Afin de mettre en évidence l'influence du potentiel sur les paramètres morphologiques des films, plusieurs dépôts ont été réalisés à différentes valeurs du potentiel imposé. L'évolution de recouvrement et de la taille des grains ont été étudiés suivant les valeurs du potentiel imposé. Les images MEB obtenues sont présentées dans la Figure IV.24.



Les films réalisés à partir de -0.7 V/ECS, Figure IV.24-b, c et d, sont caractérisés par une irrégularité de la surface sur laquelle se distribuent des agrégats de forme sphérique et de taille relativement élevée, ce qui indique une nucléation uniforme à travers la surface du film. Les caractéristiques de la morphologie observée pour les films déposés à différentes vitesses de rotation du substrat, nous ont emmené à conclure que la croissance des films a été réalisée au moyen des mêmes réactions électrochimiques en surface. Ces morphologies observées sont en accord avec les analyses EDS réalisées précédemment.

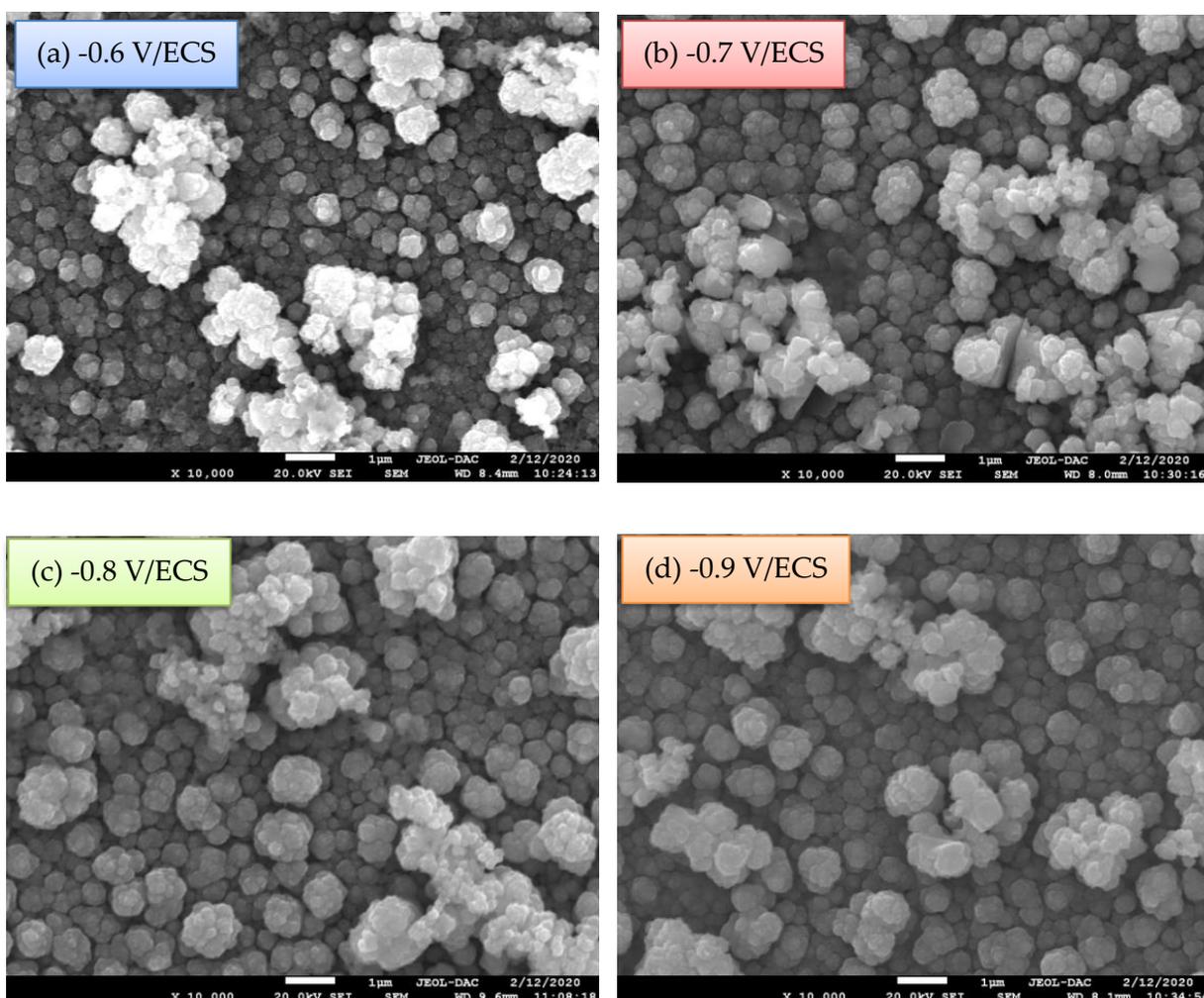


Figure IV.24 Images MEB des couches CIGS déposés à différents potentiels imposés sur Mo à pH 2.6.



b) Effet de recuit

Le recuit peut mener à une modification au niveau de la taille de cristallinité des grains. Les films après avoir été soumis au processus de recuit pour différentes durées ont été analysés dans leur morphologie à l'aide du MEB. La Figure IV.25 montre les images MEB des surfaces des films CIGS déposés sur FTO au potentiel imposé de -0.7 V/ECS et ayant subi un traitement thermique sous vide à 400°C en présence de sélénium pendant 20 et 30 minutes.

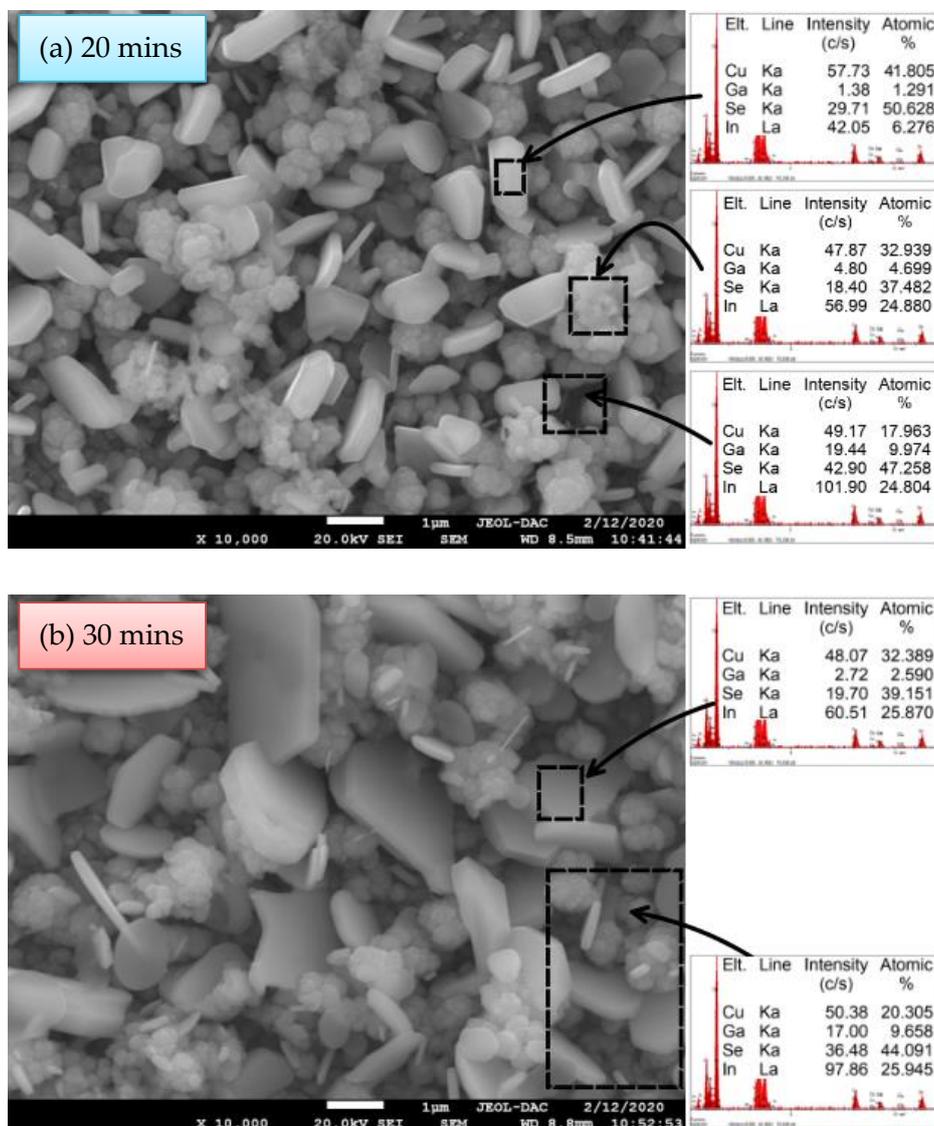


Figure IV.25 Images MEB des couches CIGS déposés sur FTO après recuit à 400°C en présence de sélénium pendant (a) 20 mins et (b) 30 mins.



L'échantillon chauffé à 400°C pendant 20 minutes, Figure IV.25-a, présente une morphologie de différents aspects, avec des zones de plus ou moins bien cristallisées. Les analyses EDS permettent d'identifier la nature des différentes zones cristallines. Les plaquettes en surface de l'échantillon, caractéristiques de phase binaire, sont composées de Cu et Se. La partie supérieure de l'échantillon, mieux cristallisée que la partie inférieure, est constituée de Cu, In et Se. Dans la partie inférieure du film, des zones riches des différents constituants ont pu être détectées.

L'échantillon recuit à 400°C pendant 30 minutes en présence de sélénium, Figure IV.25-b, présente un aspect nettement mieux cristallisé. La partie supérieure du dépôt est constituée de gros grains dont le diamètre peut atteindre plusieurs μm , contenant les constituants Cu, In et Se. La partie inférieure, constituée de grains de plus petite taille, est constituée de Cu, In, Ga et Se. Ces analyses montrent une ségrégation du Ga vers la face arrière du dépôt.

IV.7 Conclusion :

Dans ce chapitre, on a présenté les résultats de l'élaboration par voie électrochimique et la caractérisation des films de CuInSe_2 , CuGaSe_2 et l'alliage Cu(In,Ga)Se_2 . Des couches minces proches à la stœchiométrie ont été préparées avec succès sur divers types de substrats (Mo, Si et FTO). Les effets des paramètres électrochimiques sur la qualité des films ont été étudiés. L'élaboration à un potentiel imposé de -0.7 V/ECS s'est avérée l'optimum pour élaborer des couches minces de CIGS sur des substrats de FTO. L'analyse structurale des films a révélé que ces derniers ont une structure chalcopyrite ayant une orientation préférentielle (112). Les effets de recuit dans une atmosphère de sélénium pour différentes durées ont été étudiés. Il a été noté que l'augmentation du temps de recuit est accompagnée par un élargissement de la taille des grains.





CONCLUSION GENERALE



L'objectif de ce travail est l'élaboration par voie électrochimique et la caractérisation de couches minces des composés $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS). Ceci a été réalisé en deux parties. Dans la première partie, on a mis au point la technique de dépôt pour qu'elle soit faisable en utilisant qu'un seul bain. Dans la seconde partie, on avait comme objectifs l'optimisation des paramètres du dépôt afin d'obtenir des films CIGS convenables pour des applications photovoltaïques.

Comme l'électrodéposition nécessite des substrats électriquement conducteurs, plusieurs types de substrats ont été utilisés. Il s'agit du verre revêtu de molybdène (Mo/Verre), du verre revêtu d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO/Verre) et des plaques de silicium (d'orientation (111) et de conductivité électrique n). Bien sûr, ces dernières nécessitent un décapage chimique à l'aide d'une solution d'acide fluorhydrique dilué à 5% pendant quelques minutes afin d'éliminer la couche d'oxyde native protectrice de leurs surfaces. L'effet du décapage des plaquettes de Si a été analysé à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Celle-ci a révélé que le meilleur temps de traitement dans l'acide HF pour obtenir des surfaces plus conductrices est de 5 minutes.

Différentes études par voltampérométrie ont été réalisées :

- ❁ L'étude des électrolytes ne contenant qu'un seul ion métallique actif montre des traits caractéristiques de chaque couple rédox ion/métal ;
- ❁ Les études des électrolytes contenant deux ions métalliques, Cu-Se, In-Se et Ga-Se, montrent également la présence des pics caractéristiques des phases déposées ;
- ❁ Les études des électrolytes ternaires Cu-In-Se, Cu-Ga-Se et quaternaire Cu-In-Ga-Se montrent qu'ils présentent un comportement similaire à



celui des électrolytes binaires pour les potentiels plus positifs, et l'augmentation de la réduction d'indium aux potentiels plus négatifs.

L'influence des différents paramètres expérimentaux, aussi bien que le potentiel et le pH de l'électrolyte initiale sur la composition des films ont été déterminés. Des films obtenus avec un électrolyte présentant des concentrations variables d'indium ont été étudiés d'un point de vue de la composition. Les résultats ont montré que cet électrolyte ne permet d'obtenir que des films possédant un excès d'indium quels que soit les paramètres imposés. L'obtention de films possédant une composition proche à la stoechiométrie a été possible en faisant diminuer la concentration d'indium dans l'électrolyte.

Les caractérisations par diffraction des rayons X des couches minces de CuInSe_2 (CIS) brutes, n'ayant subi aucun traitement préalable, montrent qu'elles sont quasi-amorphes et ceci quel que soit le type du substrat utilisé, toutefois, il y'a apparition de phases secondaires probablement celles de sélénure de cuivre (Cu_xSe). Le recuit sous vide à la température de 400°C a conduit à l'amélioration de la qualité cristalline des couches, et seule la phase tétragonale du CuInSe_2 sous sa structure chalcopyrite subsiste. Les observations à la MEB mettent en évidence la croissance instantanée des films.

Dans le but d'augmenter le gap, nous avons incorporé dans nos couches des atomes de gallium par simple addition du réactif GaCl_3 ou $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ à la solution utilisée. Des films de bonne qualité ont été obtenus, une augmentation de la taille des grains a été mise en évidence. Les analyses EDS montrent que les films présentent un faible écart à la stoechiométrie. Là encore le recuit à 400°C en présence de sélénium pendant 30 a amélioré la qualité cristalline des couches minces. Celles-ci sont texturées et formées de grains dont la taille atteint $1\ \mu\text{m}$. Les analyses EDS montrent que les films présentent une bonne stoechiométrie.



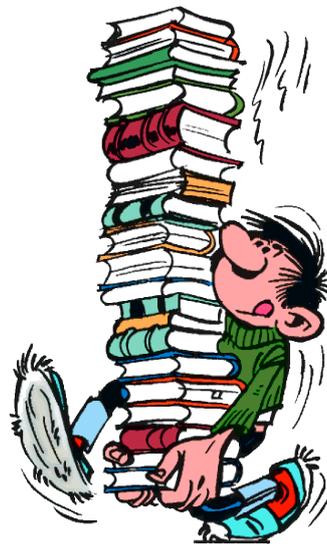
Les résultats ainsi obtenus sont très encourageants. Ils nous ont permis d'appréhender et d'appliquer la technique d'électrodéposition dans l'élaboration de couches minces de bonne qualité du quaternaire $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ en une seule étape sans ajouter de complexants et sans avoir recours au processus de recuit.

En perspective, la réalisation d'une cellule solaire à base du matériau absorbeur $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ en utilisant la voie électrochimique reste l'un de nos principaux objectifs.



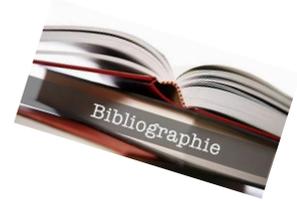


BIBLIOGRAPHIE





Bibliographie

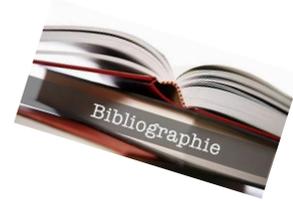


- [1] H. Leridon, *Population mondiale : vers une explosion ou une implosion ?* Population & Sociétés, Vol. 573(1), pp.1-4, 2020.
- [2] www.bp.com/.../bp-stats-review-2020-full-report.pdf, 2020.
- [3] G. Kopp, J.L. Lean, *A new, lower value of total solar irradiance: Evidence and climate significance*, Geophysical Res. Lett., Vol. 38, pp. L01706, 2011.
- [4] iea-pvps.org/.../2020/04/IEA_PVPS_Snapshot_2020.pdf, 2020.
- [5] M.A. Green, E.D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, A.W.Y. Ho-Baillie, *Solar cell efficiency tables (Version 55)*, Prog. Photovolt. Res. Appl., Vol. 28, pp. 3-15, 2020.
- [6] E. Becquerel, *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires*, Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci., vol. 9, pp. 561-567, 1839.
- [7] J.I. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, 1975.
- [8] D.M. Chapin, C.S. Fuller, *A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power*, J. Appl. Phys., Vol. 25, pp. 676–677, 1954.
- [9] www.nrel.gov/pv/.../best-research-cell-efficiencies.20200925.pdf, Accessed 9 October 2020.
- [10] www.ises.org/news/solar-industry-news, 2020.
- [11] www.ise.fraunhofer.de/.../Photovoltaics-Report.pdf, 2020
- [12] P. Jackson, R. Wuerz, *Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%*, Physica Status Solidi (RRL), Vol. 10, p. 577, 2016.





Bibliographie

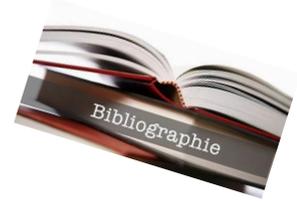


- [13] A. Hultqvist, P.M. Salomé, *Performance of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells using nominally alkali free glass substrates with varying coefficient of thermal expansion*, J. Appl. Phys., Vol. 114(9), p. 094501, 2013.
- [14] D. Rudmann, A. Da Cunha, *Efficiency enhancement of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells due to postdeposition Na incorporation*, Appl. Phys. Lett., Vol. 84(7), pp. 1129–1131, 2004.
- [15] J.-H. Yoon, J.-H. Kim, *Electrical properties of CIGS/Mo junctions as a function of MoSe₂ orientation and Na doping*, Prog. Photovolt. Res. Appl., Vol. 22, pp. 90–96, 2014.
- [16] W. Witte, D. Abou-Ras, *Gallium gradients in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells*, Prog. Photovolt. Res. Appl., Vol. 23(6), pp. 717–733, 2015.
- [17] A. Urbaniak, M. Igalson, *Effects of Na incorporation on electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂-based photovoltaic devices on polyimide substrates*, Sol. Ener. Mater. Sol. Cells, Vol. 128, pp. 52–56, 2014.
- [18] U. Rau, H.W. Schock, *Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells—recent achievements, current understanding, and future challenges*, Appl. Phys. A, Vol. 69(2), pp. 131–147, 1999.
- [19] M. Nakamura, Y. Kouji, *Achievement of 19.7% efficiency with a small-sized Cu(In,Ga)(Se,S)₂ solar cells prepared by sulfurization after selenizaion process with Zn-based buffer*, 39th Photovolt. Spec. Conf. (PVSC), pp. 849–852, IEEE, 2013.
- [20] P. Jackson, R. Wurz, *High quality baseline for high efficiency, Cu(In_{1-x},Ga_x)Se₂ solar cells*, Prog. Photovolt. Res. Appl., Vol. 15(6), pp. 507–519, 2007.





Bibliographie

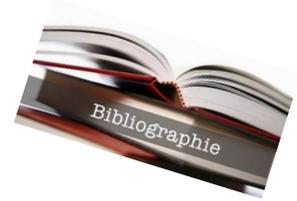


- [21] S.R. Kodigala, *Thin Films and Nanostructures Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Based Thin Film Solar Cells*, Vol. 35, Elsevier, 2010.
- [22] J.-H. Yoon, W.-M. Kim, J.-K. Park, Y.-J. Baik, T.-Y. Seong, J.-H. Jeong, *Control of the preferred orientations of Cu(In,Ga)Se₂ films and the photovoltaic conversion efficiency using a surface-functionalized molybdenum back contact*, Prog. Photovolt. Res. Appl., Vol. 22, pp.69–76, 2012.
- [23] J.P. Oortmans, V. Arkhipov, *Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications*, Wiley, 2006.
- [24] T.I. Koneshova, A.A. Babitsyna, V.T. Kalinnikov, *Reactions in the Cu₂Se-In₂Se₃-Se ternary system*, Inorg. Mater., Vol. 18, pp. 1267–1270, 1982.
- [25] C. Rincon, R. Marquez, *Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor*, J. Phys. Chem. Sol., Vol. 60, pp.1865–1873, 1999.
- [26] A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Wiley, 2003.
- [27] U. Rau, H.W. Schock, *Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells—recent achievements, current understanding, and future challenges*, Appl. Phys. A, Vol. 69, pp. 131–147, 1999.
- [28] T. Dullweber, G. Hanna, U. Rau, *A new approach to high efficiency solar cells by band gap grading in Cu(In,Ga)Se₂ chalcopyrite semiconductors*, Sol. Ener. Mater. Sol. Cells, Vol. 67(1-4), pp. 145-150, 2001.
- [29] H. Neumann, *Influence of intrinsic defects on the electrical properties of A^{III}B^{VI}₂ compounds*, Cryst. Res. Technol., Vol. 18, pp. 483-490, 1983.





Bibliographie

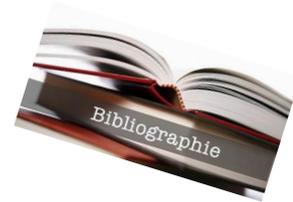


- [30] S. Siebentritt, *Wide gap chalcopyrites: material properties and solar cells*, Thin Sol. Films, Vol. 403–404, pp.1-8, 2002.
- [31] R.D. Tomlinson, *Fabrication of CuInSe₂ single crystals using melt growth techniques*, Sol. Cells, Vol. 16, pp17-26, 1986.
- [32] W.N. Shafarman and J. Zhu, *Effect of substrate temperature and deposition profile on evaporated Cu(InGa)Se₂ films and devices*, Thin Sol. Films, Vol. 361–362, pp. 473–477, 2000.
- [33] R.A. Mickelsen and W.S. Chen, *Polycrystalline thin-film CuInSe₂ solar cells*, 16th Photovolt. Spec. Conf., Vol. 1, pp. 781–785, 1982.
- [34] R. Klenk, T. Walter, H.-W. Schock, and D. Cahen, *A model for the successful growth of polycrystalline films of CuInSe₂ by multisource physical vacuum evaporation*, Adv. Mater., Vol. 5(2), pp. 114–119, 1993.
- [35] J. Kessler, D. Schmid, H. Dittrich and H.W. Schock, *CuInSe₂ Film Formation from Sequential Deposition of In(Se):Cu:Se*, Proc. 12th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf., Vol. 648, 1994.
- [36] F.S. Hasoon, Y. Yan, H. Althani, K.M. Jones, H.R. Moutinho, J. Alleman, M.M. Al-Jassim, R. Noufi, *Microstructural properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films used in high-efficiency devices*, Thin Sol. Films, Vol. 387(1–2), pp. 1–5, 2001.
- [37] A. Gabor, J. Tuttle, *Band-gap engineering in Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown from (In,Ga)₂Se₃ precursors*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Vol. 41–42, pp. 247–260, 1996.
- [38] M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, *Low-cost CIGS solar cells by paste coating and selenization*, Thin Sol. Films, Vol. 480, pp. 486-490, 2005.





Bibliographie

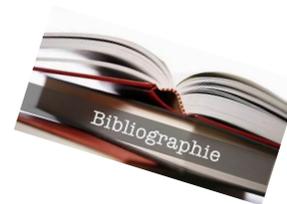


- [39] D.B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, *A high-efficiency solution-deposited thin-film photovoltaic device*, *Adv. Mater.*, Vol. 20, pp. 3657-3662, 2008.
- [40] J.A.M. Abu Shama, S. Johnston, *Properties of ZnO/CdS/CuInSe₂ solar cells with improved performance*, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, Vol. 12, pp. 39-45, 2004.
- [41] S. Supramaniam, *Fuel Cells*, Chapitre II, Springer, 2006.
- [42] H. Bouima, *Elaboration et caractérisation de couches minces de Cu(In,Ga)(Se,S)₂ destinées au photovoltaïque*, Thèse Doctorat, Université Sétif 1, 2019.
- [43] F.A. Kroger, *Cathodic deposition and characterization of metallic or semiconducting binary-alloys or compounds*, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 125(12), pp. 2028-2034, 1978.
- [44] Y. Lai, C. Han, C. Yan, *Thermodynamic analysis on metal selenides electrodeposition*, *J. All. Comp.*, Vol. 557, pp. 40-46, 2013.
- [45] K. Manallah, Y. Haddad, F.Z. Satour, A. Zouaoui and A. Zegadi, *Structural, SEM and Nucleation Characterization of Electrochemically Synthesized CuInSe₂ Thin Films*, *J. Electron. Mater.*, Vol. 49, pp. 3956-3963, 2020.
- [46] H. Bouima, A. Zegadi, F.Z. Satour, A. Zouaoui and A. Hassam, *CuIn(Se,S)₂ Thin Films Synthesis and Characterization from a Single-Bath Electrodeposition Method*, *J. Electron. Mater.*, Vol. 48, pp. 4099-4106, 2019.
- [47] C. Broussillou et al., *Statistical Process Control for Cu(In,Ga)(S,Se)₂ electrodeposition-based manufacturing process of 60×120cm² modules up to 14.0% efficiency*, IEEE 42nd Photovolt. Spec. Conf., New Orleans, pp. 1-5, 2015.





Bibliographie

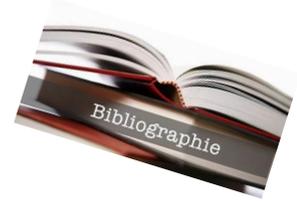


- [48] L. Ribeaucourt, G. Savidand, *Electrochemical study of one-step electrodeposition of copper–indium–gallium alloys in acidic conditions as precursor layers for Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells*, *Electrochim. Acta*, Vol 56, pp. 6628-6637, 2011.
- [49] F.Y. Liu, C. Huang, Y.Q. Lai, Z.A. Zhang, J. Li and Y.X. Liu, *Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ thin films by pulse electrodeposition*, *J. Alloy. Comp.*, Vol. 509(8), pp. L129-L133, 2011.
- [50] D.D. Shivagan, P.J. Dale, A.P. Samantilleke and L.M. Peter, *Electrodeposition of chalcopyrite films from ionic liquid electrolytes*, *Thin Sol. Films*, Vol. 515, pp. 5899-5903, 2007.
- [51] R.N. Bhattacharya, *CIGS-based solar cells prepared from electrodeposited stacked Cu/In/Ga layers*, *Sol. Ener. Mater. Sol. Cells*, Vol. 113, pp.96-99, 2013.
- [52] A. Brummer, V. Honkimaki, P. Berwian, V. Probst, J. Palm and R. Hock, *Formation of CuInSe₂ by the annealing of stacked elemental layers - analysis by in situ high energy powder diffraction*, *Thin Sol. Films*, Vol. 437(1-2), pp. 297-307, 2003.
- [53] F. Leher, A. Alraeesi, S. Al Zahmi, *A review on the electrodeposition of CIGS thin-film solar cells*, *Proc. Int. Conf. Ind. Eng. Operations Manag.*, Riyadh, Saudi Arabia, November 26-28, pp. 158-186, 2019.
- [54] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Nace Int. Cobelcor, 1974.
- [55] X.Z. Yuan, C. Song, H. Wang, J. Zhang, *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications*, Springer, 2010.
- [56] B.D. Cullity, *Elements of X-RAY diffraction*, Addison-Wesley, 1956.





Bibliographie

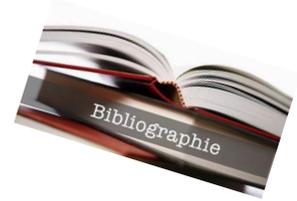


- [57] M.T. Postek, *The Scanning Electron Microscope in Handbook of Charged Particle Optics*, CRC Press, 1997.
- [58] M. Quinet, F. Lallemand, L. Ricq, J.-Y. Hihn, P. Delobelle, *Adsorption of thiourea on polycrystalline platinum: influence on electrodeposition of copper*, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 204, p.3108, 2010.
- [59] K. Engelsmann, W.J. Lorenz and E. Schmidt, *Underpotential deposition of lead on polycrystalline and single crystal gold surfaces Part II. Kinetics*, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 114, pp. 11–24, 1980.
- [60] K. Engelsmann, W.J. Lorenz and E. Schmidt, *Under potential deposition of lead on polycrystalline and single crystal gold surfaces Part I Thermodynamic*, *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 114, pp. 1–10, 1980.
- [61] N. Kohara, S. Nishiwaki, Y. Hashimoto, T. Negami and T. Wada, *Electrical properties of the Cu(In,Ga)Se₂/MoSe₂/Mo structure*, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, Vol. 67, pp. 209–215, 2001.
- [62] R.C. Valderrama, M. Miranda-Hernández, *Electrodeposition of indium onto Mo/Cu for the deposition of Cu(In, Ga)Se₂ thin films*, *Electrochim. Acta*, Vol. 53, pp. 3714–3721, 2008.
- [63] F.A. Kroger, *Cathodic deposition and characterization of metallic or semiconducting binary-alloys or compounds*, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 125(12), pp. 2028-2034, 1978.
- [64] J.J.M. Vequizo and M. Ichimura, *Electrodeposition of Ga–O Thin Films from Aqueous Gallium Sulfate Solutions*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 52, p. 075503, 2013.





Bibliographie



- [65] F.Z. Satour and A. Zegadi, *Detailed absorption analysis from photoacoustic measurements of post-annealed CuInSe₂ in various environments*, *Infrared Phys. Technol.*, Vol. 96, pp. 238-243, 2019.
- [66] A. Patterson, *The Scherrer formula for X-Ray particle size determination*, *Phys. Rev.*, Vol. 56, pp. 978-982, 1939.
- [67] H. Borchert, E.V. Shevchenko, A. Robert, I. Mekis, A. Kornowski, G. Grübel, H. Weller, *Determination of nanocrystal sizes: a comparison of TEM, SAXS, and XRD studies of highly monodisperse CoPt₃ particles*, *Langmuir*, Vol. 21, pp. 1931-1936, 2005.
- [68] V. Tallapally, T.A. Nakagawara, D.O. Demchenko, Ü. Özgürb, I.U. Arachchige, *Ge_{1-x}Sn_x alloy quantum dots with composition-tunable energy gaps and near-infrared photoluminescence*, *Nanoscale*, Vol. 10, p. 20296, 2018.
- [69] K.S. Ramaiah, V.S. Raja, A.K. Bhatnagar, F.S. Juang, S.J. Chang, Y.K. Su, *Effect of annealing and γ -irradiation on the properties of CuInSe₂ thin films*, *Mater. Lett.*, Vol. 45, pp. 251-261, 2000.



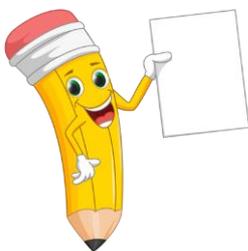
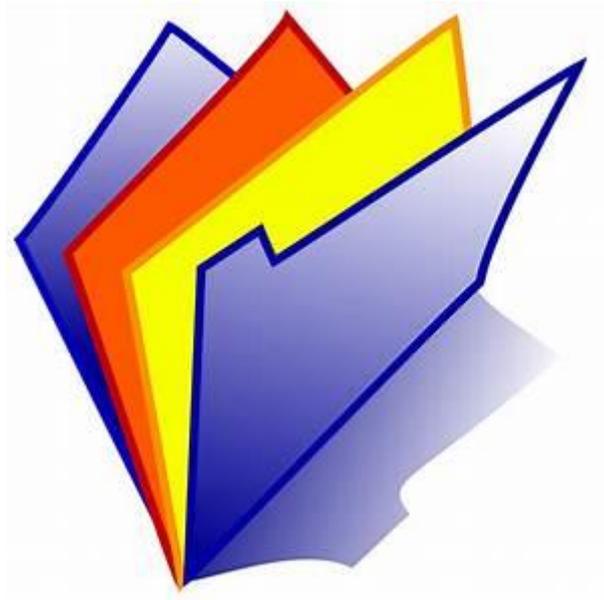


 Production
Scientifique





Production Scientifique

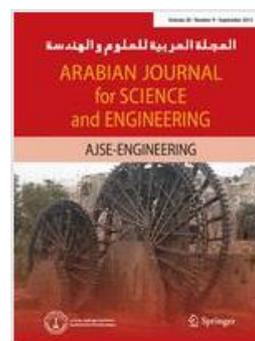


Production Scientifique

Publications

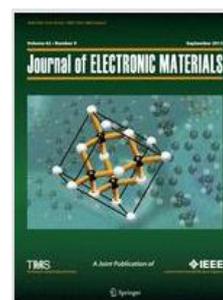
- ✚ Yassine Haddad, Fatima Zohra Satour, Haithem Bouima, Abdelouahab Hassam, Ahmed Zouaoui & Ameer Zegadi, *A study on the electrochemical synthesis and characterization of CuInSe₂ thin films on Mo and Si substrates*, Arabian Journal for Science and Engineering, Vol. 46(1), pp. 301-308, 2021, doi: 10.1007/s13369-020-04734-w.

ISI Thomson Reuters Impact Factor (2019): 1.711



- ✚ Kamel Manallah, Yassine Haddad, Fatima Zohra Satour, Ahmed Zouaoui and Ameer Zegadi, *Structural, SEM and nucleation characterization of electrochemically synthesized CuInSe₂ thin films*, Journal of Electronic Materials, Vol. 49, pp. 3956–3963, 2020. doi: 10.1007/s11664-020-08122-w

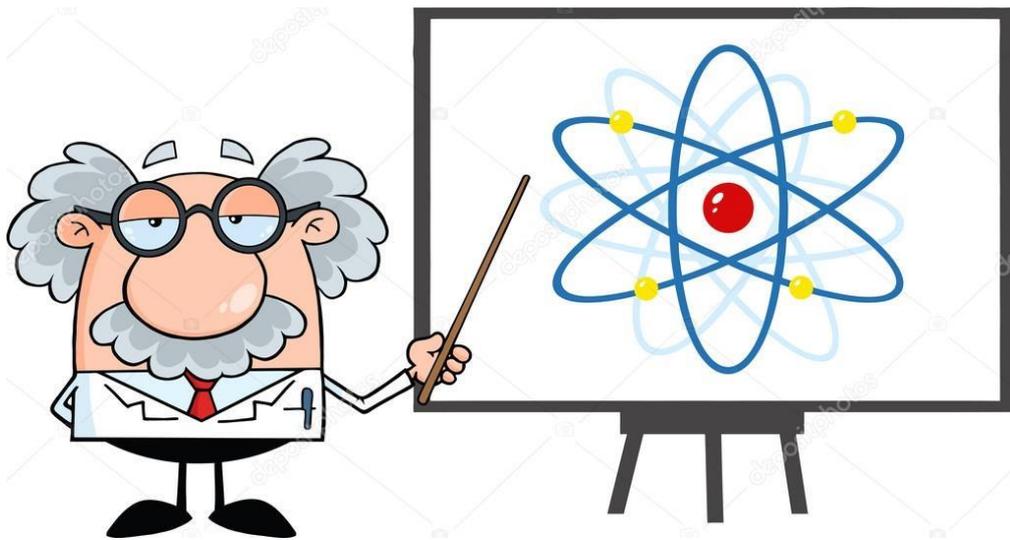
ISI Thomson Reuters Impact Factor (2019): 1.774



Communication internationale

- Yassine Haddad, Fatima Zohra Satour and Ameer Zegadi, *Characterization of electrodeposited CuInSe₂ thin films for photovoltaic applications*, 3rd Int. Turkic World Conf. Chem.Sci. Technol. (3rd ITWCCST), 10-13 Sep. (2017), Baku (Azerbaijan), www.itwccst2017.com





Article



*A Study on the Electrochemical Synthesis
and Characterization of CuInSe₂ Thin
Films on Mo and Si Substrates*

**Yassine Haddad, Fatima Zohra Satour,
Haithem Bouima, Abdelouahab Hassam,
Ahmed Zouaoui & Ameer Zegadi**

**Arabian Journal for Science and
Engineering**

ISSN 2193-567X
Volume 46
Number 1

Arab J Sci Eng (2021) 46:301-308
DOI 10.1007/s13369-020-04734-w

Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by King Fahd University of Petroleum & Minerals. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



A Study on the Electrochemical Synthesis and Characterization of CuInSe_2 Thin Films on Mo and Si Substrates

Yassine Haddad¹ · Fatima Zohra Satour¹ · Haithem Bouima¹ · Abdelouahab Hassam² · Ahmed Zouaoui¹ · Ameer Zegadi¹

Received: 24 December 2019 / Accepted: 19 June 2020 / Published online: 4 July 2020
© King Fahd University of Petroleum & Minerals 2020

Abstract

Solar cells based on Cu(In,Ga)Se_2 alloys as the absorber layer continue to attract attention in research and industry. In order to reduce production costs, several deposition techniques have been employed, one of which is the electrochemical way. The paper reports on the synthesis in a single bath of low cost electrochemically thin films of the ternary semiconductor compound CuInSe_2 without the need to post-annealing treatments. We have studied the optimal parameters required for the electrodeposition of thin films on both molybdenum-coated glass (*Mo*) and silicon wafer substrates (*Si*). Metals salts of CuCl_2 , InCl_3 and SeCl_4 without added complexing agent were used to prepare close to stoichiometric composition of the chalcopyrite compound CuInSe_2 . Thin films were electrodeposited at two imposed potentials -0.4 and -1 V/SCE. In addition to the electrochemical characterization methods, we have characterized our films using the X-ray diffraction technique (XRD), scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The results indicate that the best films in terms of elemental composition, structure, crystallite size and morphology have been obtained with the imposed potential of -1 V/SCE.

Keywords CuInSe_2 · Thin films · Electrodeposition · Voltammetry · XRD · AFM

1 Introduction

Copper indium diselenide (CuInSe_2), known as CIS, which belongs to the family I-III-VI₂, is currently of great interest in the field of solar cells applications. Indeed, solar cells made using this compound, as well as with its alloys Cu(In,Ga)Se_2 , known as CIGS, as the absorber layer have shown longer, more efficient lifetime duration and their manufacture are becoming less expensive than those based on silicon (Si) [1]. The efficiency of solar cells employing CIGS as the absorber material has attained an efficiency of 22.9% [2, 3]. CuInSe_2 thin films deposition on metallic substrates is often performed by physical evaporation techniques [4].

Actually, there is a lot of interest in the literature concerning the deposition of thin layers by the electrochemical method [5]. Thin films electrodeposition is based on liquid-phase deposition of metals, semiconductors and also of conductive oxides. Among the advantages of this technique, the deposition of layers on large surface substrates, the simplicity of its equipment, the deposition at temperatures considerably lower in comparison to other techniques and the no need to vacuum. These advantages make the electrodeposition as an inexpensive technique [4–8].

Bhattacharya was the first to report on his attempt to electrochemically deposit the ternary compound CuInSe_2 [9]. Lincot et al. [10, 11] were also among the pioneers in establishing the fundamental bases governing the electrodeposition of I–III–VI₂ thin films. These were followed by several research investigations aiming at optimizing the kinetic and electrochemical parameters for a single bath deposition process [12–16]. However, in the majority of published works, what is retained is that the films produced using this technique needed post-annealing in order to improve their properties (structural, composition, morphology, electrical and optical) [17]. Furthermore, the efficiencies of solar cells

✉ Ameer Zegadi
ameur_zegadi@yahoo.fr

¹ Laboratoire Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs (LCCNS), Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif, Algeria

² Laboratoire Systèmes Intelligents (LSI). Département d'Electronique, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algeria



fabricated by this technique are relatively lower as compared to those deposited by physical vapor and vacuum-based techniques, but this is not a major problem because the difference in yields lies in the development [18].

Gallium has been incorporated to form the quaternary compound $Cu(In,Ga)Se_2$ in order to improve its properties as an absorber layer in solar cells [19]. But in fact, this made the electrodeposition process more complex. This is why it is necessary to master that of the ternary $CuInSe_2$. This requires a better understanding of the electrochemical parameters that may influence the properties (structural, morphology and optoelectronic) in the deposition of thin films. In this work, we describe the manner in which thin films of $CuInSe_2$ were deposited in a single electrochemical bath containing only the metal salts of its components without any complexing agent and without resorting to an annealing treatment. The deposits are made on two types of substrates: *Mo*-coated glass and silicon wafers. Molybdenum is known for its good conductivity and resistance under a selected atmosphere, but it also has electronic properties adapted to the solar cell. As for silicon, it is chosen for a possible heterostructure device fabrication. We present the electrochemical analysis. The films were characterized using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM).

2 Materials and Techniques

The electrochemical measurements were performed at ambient temperature using a BioLogic SP-301 potentiostat, monitored by a personal computer using the EC-Lab software. The experiments were carried out in a three electrodes cell. The latter made of glass has a volume of 10 ml. The working electrode was either a molybdenum (*Mo*)-coated glass substrate or a silicon specimen cut from commercial high-grade wafers, electrically n-type conducting. Both working electrodes were rectangular in shape of sizes $0.5 \times 1 \text{ cm}^2$. The reference electrode is a saturated calomel electrode (SCE). The auxiliary electrode (counter electrode) is a platinum wire. Prior to the electrochemical deposition, *Mo* substrates were cleaned in an ultrasonic bath filled a mixture of deionized water, acetone and sulfuric acid. As for silicon substrates, these were cleaned in a diluted solution of 5% *HF* [20–22] (its concentration is of the order of 2.5 M) and then immediately transferred into the electrodeposition cell. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was carried out in the frequency range 100 kHz to 10 mHz. The investigation chosen potential was that of an open circuit (OCP). The obtained thin films underwent structural and morphological characterizations using X-ray diffraction spectroscopy

(XRD), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM).

3 Results and Discussions

3.1 Voltammetry Analysis

The deposition and mechanisms of formation processes of $CuInSe_2$ thin films were first investigated by electrochemical methods. Prior to deposition, the electrochemical behavior of individual constituent was analyzed by considering the effect in changing the working electrode to find out the appropriate parameters such as the concentration, the pH, the scanning speed rate and the applied potential. In any deposition process, the starting surface and the morphology of the substrate play an important role in determining the structure and the final deposition properties.

3.1.1 Substrate Preparation

A solution of 5% diluted hydrofluoric acid (*HF*) has been used to etch by dipping silicon substrates for a period of time in order to remove its native oxide layer. The process was investigated through analyzing its conductivity using the electrochemical impedance spectroscopy technique (EIS). The analysis was carried out in aqueous solution of 0.1 M of sodium sulfate after letting the samples rest for a few minutes (~ 15 min) in the frequency range 100 kHz to 10 mHz at an open-circuit voltage (OCP). The impedance diagrams obtained are depicted in Fig. 1. These are composed of semi-circular arcs at high frequency corresponding to a charge transfer process. From these curves and according to their fitted equivalent circuit, the value of the charge transfer resistance (R_{ct}) is at its minimum, about $12.5 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ after 5 min of immersion. R_{ct} is obtained from the interception of the complex impedance circle diagram with the *x*-axis.

3.1.2 Electrochemical Investigations of Individual Constituents

The electrochemical behavior of the constituents necessary to prepare CIS thin films was first studied. In order to study the electrochemical behavior of copper on *Mo*-coated glass, we performed a cyclic voltammetry of an aqueous solution that contained $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ of copper chloride ($CuCl_2$) and 0.5 M *KCl* with the solution pH 3. The voltammogram, which is shown in Fig. 2a, recorded in a range of potentials going from -0.3 to 0.1 V/SCE at a scanning speed of 20 mV/s , is characterized by the presence of reduction peak, in the vicinity of -0.165 V/SCE corresponding to the reduction of bivalent copper (Cu^{++}) on *Mo*. During the return sweep, an oxidation peak is observed in the vicinity



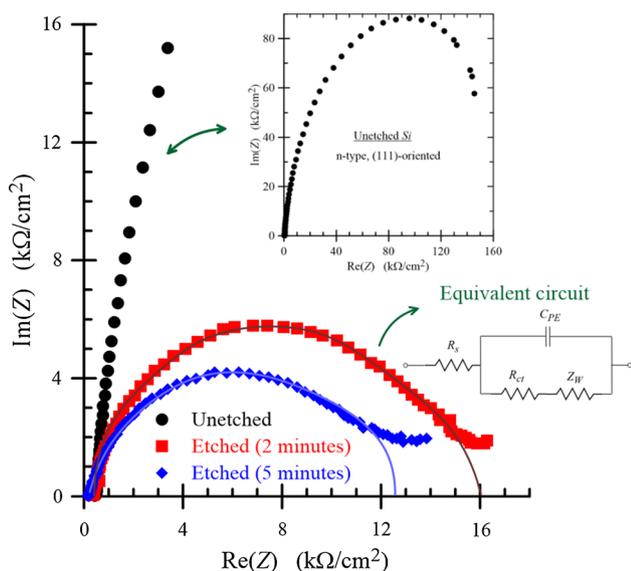


Fig. 1 Nyquist plots corresponding to silicon substrates before and after the chemical etching treatment

of -0.01 V/SCE corresponding to the oxidation of copper which starts to be deposited on the electrode surface.

In order to study the electrochemical behavior of indium, we performed a cyclic voltammetry of an aqueous solution of 8×10^{-3} M of indium chloride ($InCl_3$) and 0.5 M KCl on an electrode of Mo with the pH 2.3. The cyclic voltammogram, which is shown in Fig. 2b, was recorded in a potential range -1.6 to 0 V/SCE, at a scanning speed of 20 mV/s. The voltammogram is characterized by the presence of two reduction peaks, one in the vicinity of -0.87 V/SCE corresponding to the reduction of trivalent indium (In^{3+}) to monovalent indium (In^+), and the other at -1.01 V/SCE attributed to the reduction of monovalent indium to metallic indium on the Mo , and by the presence of an oxidation peak in the vicinity of -0.66 V which corresponds to the oxidation of indium being deposited on the surface of Mo [23].

Similarly, we have investigated the electrochemical behavior of selenium on Mo . We performed a cyclic voltammetry of an aqueous solution containing 10^{-3} M of selenium chloride ($SeCl_4$) and 0.5 M of KCl with the pH set to 3. The voltammogram, recorded in the range of potentials going from -0.8 to 0.1 V/SCE at a scanning speed of 20 mV/s, has shown that the reduction peak was around -0.43 V/SCE corresponding to the reduction of Se^{4+} to metallic selenium being deposited on Mo [24].

In summary to these investigations, the range of potentials likely to be used for the deposition of the compound $CuInSe_2$ extends from -0.165 V/SCE (Cu) to -1 V/SCE for the case of indium.

The same investigations have also been performed on a working electrode of silicon. The results obtained indicated

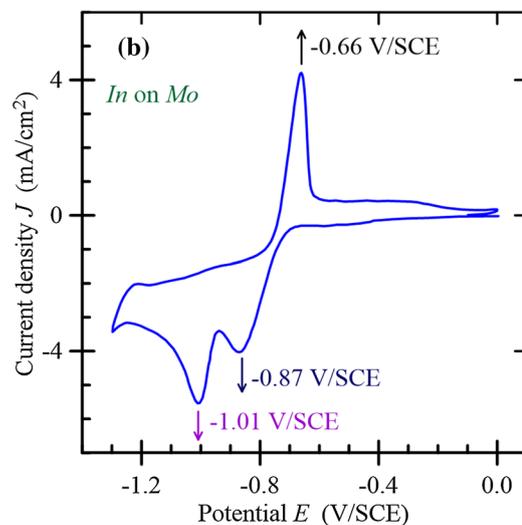
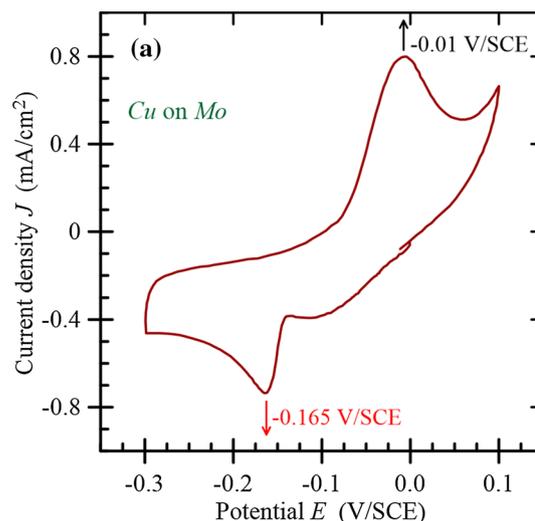


Fig. 2 Recorded voltammograms of copper **a** and indium **b** on Mo -coated glass substrates at the scanning speed rate of 20 mV/s

that the reduction peak of Cu^{2+} was at -0.92 V/SCE, that of In^{3+} was at -1.1 V/SCE and that of Se^{4+} was at -0.7 V/SCE. These values are higher to those observed while using Mo as a working electrode. The latter being a better electrical conducting material.

3.1.3 Electrochemical Analysis of the Compound $Cu-In-Se$

To study the electrochemical behavior of the compound $Cu-In-Se$ on both working electrodes (Mo and Si), we performed a room temperature cyclic voltammetry of an aqueous solution that contained 5×10^{-3} M $CuCl_2$, 5×10^{-3} M $InCl_3$, 10×10^{-3} M $SeCl_4$ and 0.5 M KCl by scanning the reduction potentials in the range 0 to -1.4 V/SCE at the speed rate of 20 mV/s. Analysis of the effect of the pH



aqueous solution leads us to adjusting it to 2 for both types of substrates. Figure 3 shows the recorded voltammograms obtained on *Mo*-coated glass and *Si* substrates. Both plots show the presence of three cathodic peaks, which are indications of the reduction of Cu^{2+} into metallic copper (*Cu*), Se^{4+} into metallic selenium (*Se*) and In^{3+} into metallic indium (*In*) [25] and this according to the following electrochemical reactions:



A shift in positions of reduction peaks is noticed from one working electrode to the other. While using *Mo*-coated glass substrates as the working electrode, the reduction peak of copper was observed at around -0.27 V/SCE, the one of selenium at -0.34 V/SCE and that of indium at -1.0 V/SCE. However, when silicon substrates were used as the working electrode, the reduction potentials of different constituents have been observed at more negative potential values as compared to those of *Mo* substrates. In this case, the reduction potential of copper is at -0.42 V/SCE, that of selenium at -0.5 V/SCE and that of indium is at -1.32 V/SCE. This is due to the fact that *Mo* is a better conductor than silicon.

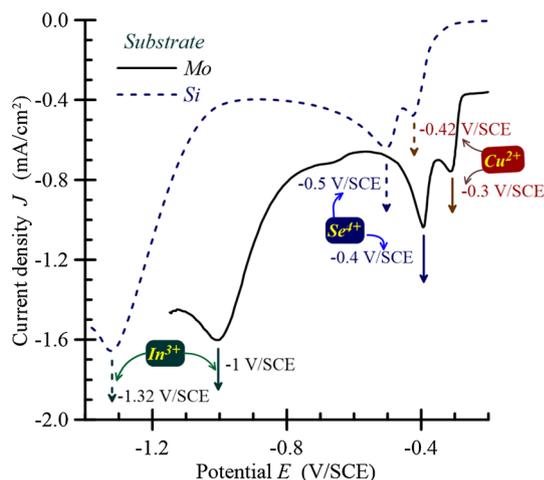


Fig. 3 Voltammograms of the aqueous solution containing a mixture of CuCl_2 , InCl_3 , SeCl_4 and KCl onto *Mo*-coated glass and *Si* substrates as recorded at the scanning speed rate of 20 mV/s

3.2 CuInSe_2 Thin Films Synthesis

We have first analyzed and optimized the electrochemical data parameters recorded from the investigations on depositing single elements, binary and ternary compounds. Then, we have synthesized several (*Cu–In–Se*) thin films on *Mo*-coated glass and silicon substrates. Two imposed potentials were chosen -0.4 and -1 V/SCE. The former being close to the reduction potentials of copper and selenium, while the latter being close to the reduction potential of indium. In fact, the former corresponds to the reduction potential of copper alone, while the second, this implies all species.

The thickness of the films has been determined using Faraday's law [27] given by:

$$l_f = \frac{Q_C M}{2F\rho} \quad (4)$$

where F is the Faraday constant, Q_C is the total charge passed through the substance, M the molar mass (for CuInSe_2 , it is 336.306 g/M), and ρ is the density (for CuInSe_2 , it is 5770 kg/m³). As a result, we insured that the films had a thickness of around 0.5 μm .

3.3 Characterization

3.3.1 XRD Analysis

The structural characterization of CuInSe_2 alloys was performed by X-ray diffraction using a Bruker diffractometer. X-rays were produced from a $\text{CuK}\alpha$ radiation source, having a wavelength of 1.541874 Å. The scanning range 2θ was carried out between 10 and 90°. Figure 4a, b shows comparative plots, respectively, of the diffraction patterns as measured from CuInSe_2 thin films which were electrodeposited on *Mo*-coated glass and *Si* substrates at the imposed potentials of -0.4 and -1 V/SCE. The most intense detected line in all patterns, which is observed around $2\theta = 27^\circ$, is that of the chalcopyrite structure (112) [26]. More resolved chalcopyrite lines resolved in the XRD pattern of the thin film that has been electrodeposited on *Mo* with the imposed potential -1 V/SCE are characteristic of the substrate (*Mo*); the spectrum has an extensive peak due to a very thin layer around. Meanwhile, the XRD patterns recorded of the thin films that have been electrodeposited on *Si* are richer in lines characteristics of the chalcopyrite structure without any precipitation of secondary phase. For both substrates, the intensities of the peaks are higher in the case the imposed potential is -1 V/SCE, an indication of a better crystallinity structure.

We calculated the mean crystallite size from the broadening of the XRD lines according to the Scherrer formula [28–30]:

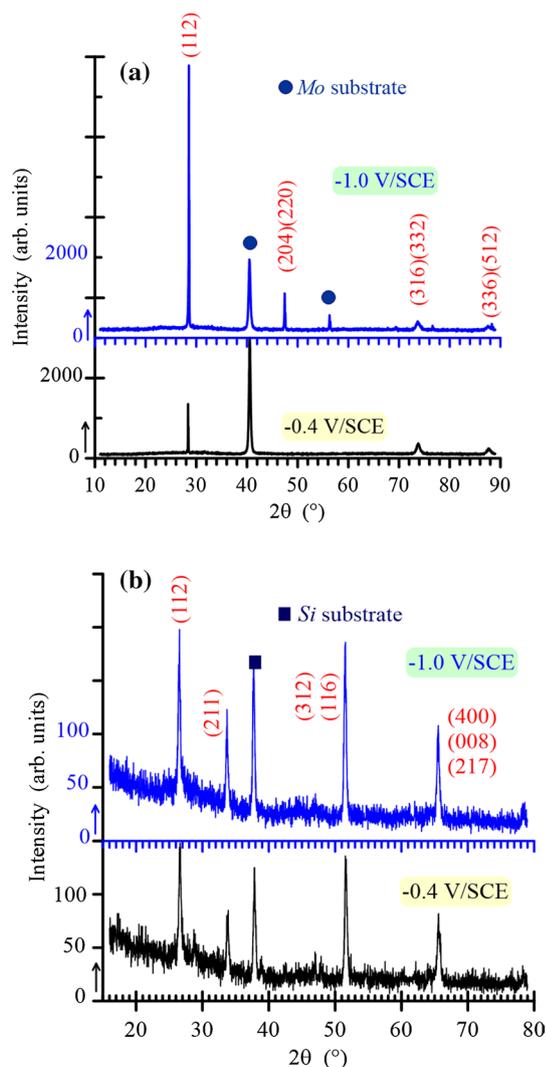


Fig. 4 Comparative plots of XRD patterns recorded of electrodeposited $CuInSe_2$ thin films on **a** Mo-coated glass and **b** Si substrates with the imposed potentials of -0.4 V/SCE and -1 V/SCE

$$d_{\text{mean}} = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4)$$

where κ is a dimensionless shape factor ($\kappa=0.94$), λ is the X-ray wavelength, and β is the broadening at half maximum intensity (FWHM). Table 1 presents the obtained results on the mean crystallite size for both substrates (Mo and Si) at both imposed potentials (-0.4 and -1 V/SCE).

In summary, for both substrates (Mo and Si) it is observed that the highest crystallite mean size is obtained when the potential -1 V/SCE is applied. This indicates also that the latter is most suitable for $CuInSe_2$ thin films electrodeposition.

Table 1 Determined crystallite size of electrodeposited $CuInSe_2$ thin films on Mo and Si substrates at the imposed potentials of -0.4 and -1 V/SCE

Imposed potential (V/SCE)	Peak	Position 2θ (°)	FWHM β (°)	Crystallite mean size d_{mean} (nm)
Mo—substrates				
-0.4	(112)	28.38	0.1342	56.05
-1.0	(112)	28.54	0.1129	66.68
Si—substrates				
-0.4	(112)	26.62	0.4556	16.58
	(211)	33.81	0.3851	19.29
	(312)	51.62	0.4195	16.66
	(400)	65.61	0.5699	11.45
-1.0	(112)	26.51	0.4425	17.08
	(211)	33.70	0.3820	19.45
	(312)	51.52	0.4026	17.37
	(400)	65.53	0.4793	13.62

3.3.2 SEM Analysis

The scanning electronic microscope that we used during this work, JEOL JSM-7001F, is a high resolution FEG (Field Emission Gun). Figure 5 shows SEM micrographs of CIS as deposited on Mo-coated glass substrates at the imposed potentials of -0.4 and -1.0 V/SCE. By examining the surface of the thin film that has been electrodeposited at -0.4 V/SCE, Fig. 5a, we notice the presence of small nearly spherical grains having a size estimated to less than $0.5 \mu\text{m}$ which are distributed uniformly over the entire surface and are attributed to $CuInSe_2$ structure. On the other hand, the SEM surface image of the thin film that has been electrodeposited at -1 V/SCE, Fig. 5b, shows a bit larger nearly spherical grains of size bigger than that formed at -0.4 V/SCE; however, they are more dispersed on the surface.

Figure 6 shows SEM surface images of CIS thin films as deposited on silicon substrates at the imposed potentials of -0.4 and -1.0 V/SCE. The SEM image obtained of the thin film which was electrodeposited with the imposed potential of -0.4 V/SCE, Fig. 6a, shows a cabbage morphology formed by CIS grains of sizes ranging from 0.1 to $0.5 \mu\text{m}$. It seems that they have agglutinated to form aggregates of larger size. On the other hand, for the thin film which has been synthesized with -1.0 V/SCE as the imposed potential, Fig. 6b, the surface image is totally different. Apparently, the structure is composed of two layers, one in depth (fuzzy image) formed by grains of an average size of $0.2 \mu\text{m}$ and another surface layer (clear image) having a sand roses' shape of grain sizes in excess of $1 \mu\text{m}$, attributed to the formation of CIS.

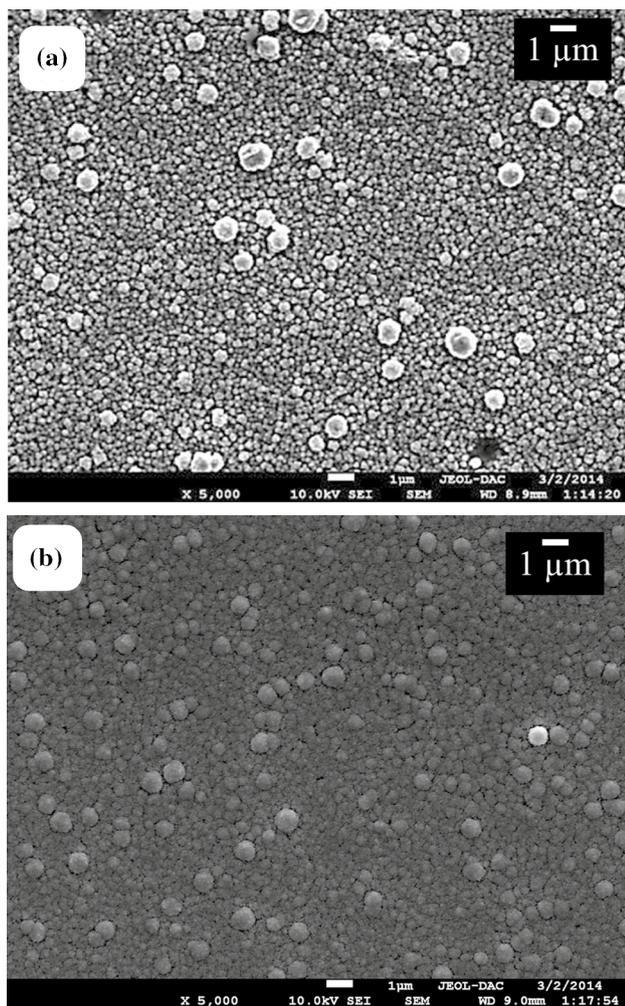


Fig. 5 SEM micrographs of CuInSe_2 films deposited on Mo-coated glass substrates at the imposed potentials of: **a** -0.4 and **b** -1.0 V/SCE

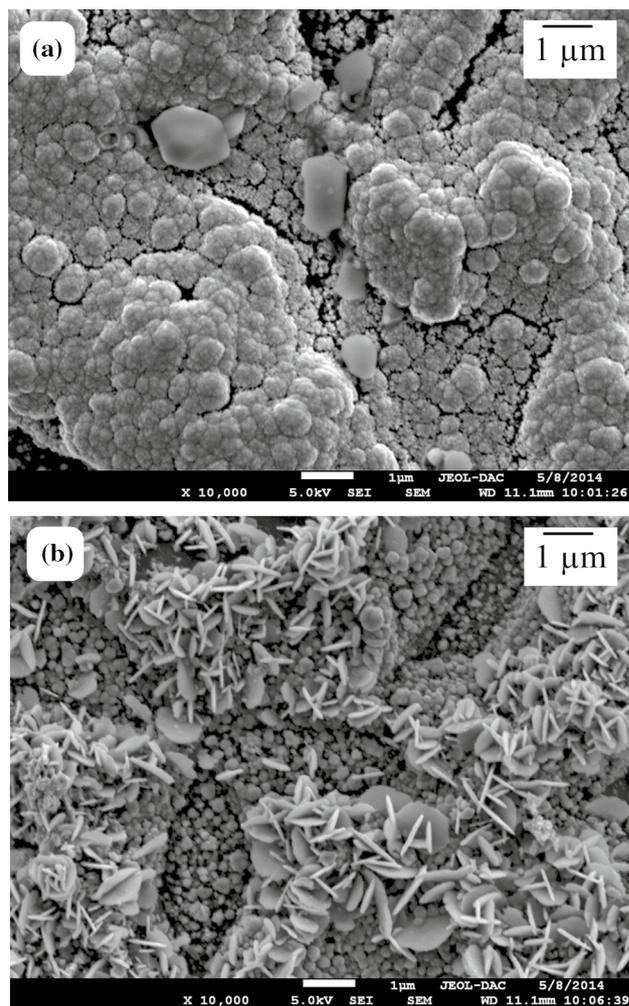


Fig. 6 SEM micrographs of CuInSe_2 films deposited on (111) Si substrates with the imposed potentials: **a** $E = -0.4$ V/SCE and **b** $E = -1.0$ V/SCE

3.3.3 AFM Analysis

We used in this work an Asylum Research atomic force microscope with an integrated pyramidal microtip. The radius of curvature of the tip end is in the range of 10 to 100 nm. The scanned areas vary between $500 \times 500 \text{ nm}^2$ and $20,000 \times 20,000 \text{ nm}^2$.

Figure 7 shows comparative 3-dimensional topographic images of $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ surface area of CuInSe_2 thin films which were synthesized on Mo-coated glass substrates with the imposed potentials of -0.4 and -1 V/SCE. For the deposit at -0.4 V/SCE, as shown in Fig. 7a, we observe the appearance of a swelling behavior in part of the surface, which confirms the development of CIS; the average height is close to $1 \mu\text{m}$. The surface has a roughness of 88.35 nm. In Fig. 7b, we notice the presence of a bloating behavior within the film. The latter has shown a high roughness

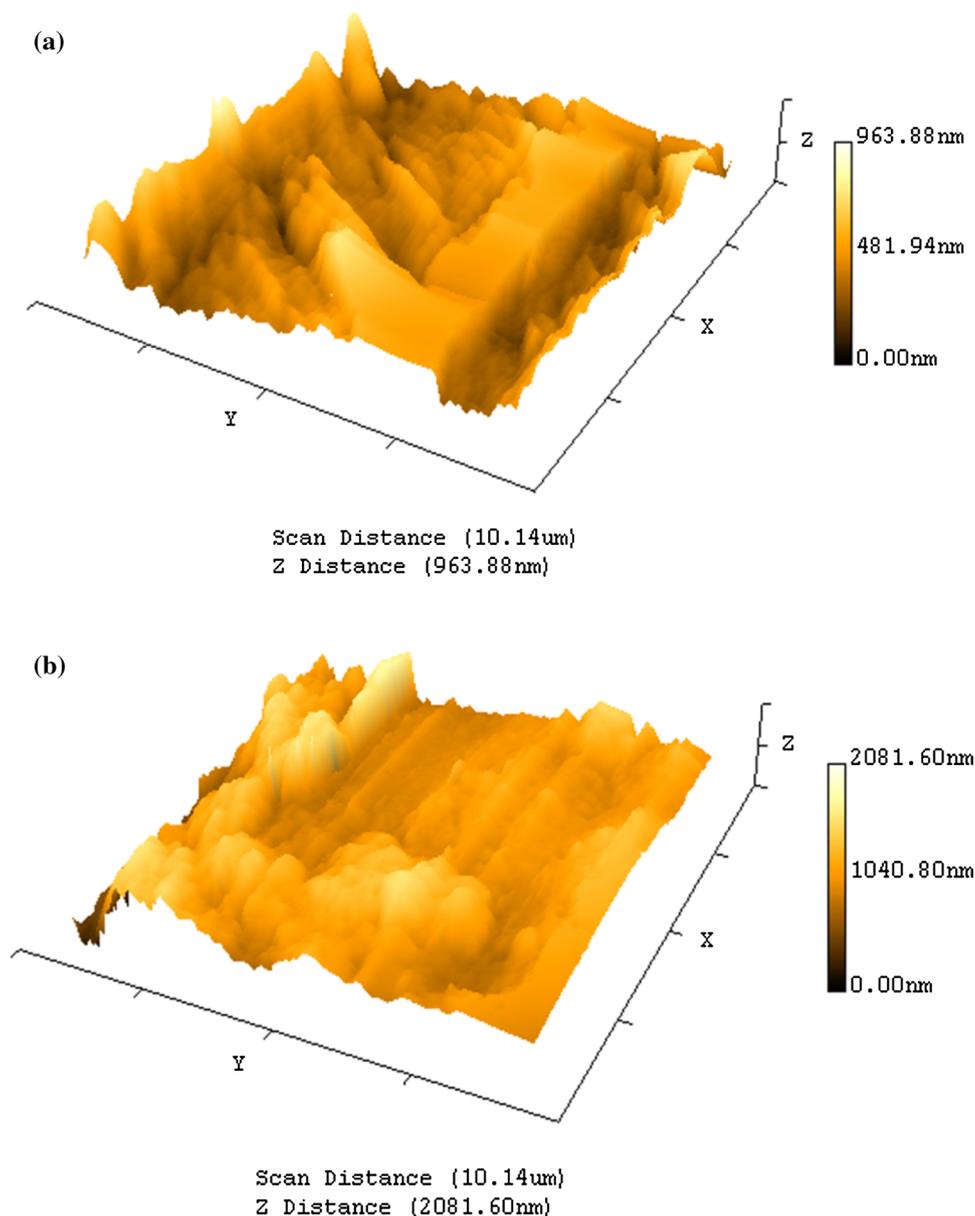
that approaches $0.15 \mu\text{m}$. From Fig. 7, a surface change is observed with changes in the imposed potential. Here again, it is noted that films with a good morphology are obtained with an imposed potential $E = -1$ V/SCE.

4 Conclusion

In summary, in this work we have synthesized thin films of the ternary photovoltaic compound CuInSe_2 on two different types of substrates (Mo-coated glass and Si) using the electrochemical route in a single bath containing CuCl_2 , InCl_3 and SeCl_4 metal salts. The method is simple and less expensive. Due to the fact that the electrical conductivity of silicon is lower than that of molybdenum, differences between the results on the crystallographic and morphological qualities of CuInSe_2 deposits thus obtained have been observed. The



Fig. 7 AFM Micrographs of electrodeposited on Mo-coated glass substrates of CuInSe_2 thin films surfaces at the imposed potentials of: **a** -0.4 and **b** -1.0 V/SCE



electrodeposition with an imposed potential of -1 V/SCE at ambient temperature and pressure on *Mo*-coated glass substrates leads to a uniform chalcopyrite structure with a uniform distribution of grains. Meanwhile, on silicon better crystalline was obtained at an imposed potential of -1 V/SCE, but a better morphological quality was observed in the films that were electrodeposited with the imposed potential of -0.4 V/SCE. The roughness of the films from AFM measurements changed with the imposed potential independently of the type of the substrate. An intermediate imposed potential may yield better quality thin films.

Acknowledgements The authors acknowledge the support from the Directorate-General for Scientific Research and Technological Development (DGRSDT-Algeria).

References

1. Kodigala, S.R.: Thin films and nanostructures $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ based thin film solar cells. Academic Press, Burlington (2010)
2. <http://nrel.gov/pv/assets/best-research-cell-efficiency-records>. Accessed 20 November 2019
3. Green, M.A.; Hishikawa, Y.; Dunlop, E.D.; Levi, D.H.; Hohl-Ebinger, J.; Yoshita, M.; Ho-Baillie, A.W.Y.: Solar cell efficiency tables (Version 53). Prog. Photovolt. Res. Appl. **27**, 3–12 (2019)
4. Bouima, H.; Zegadi, A.; Satour, F.Z.; Zouaoui, A.; Hassam, A.: $\text{CuIn}(\text{Se}, \text{S})_2$ thin films synthesis and characterization from a single-bath electrodeposition method. J. Electron. Mater. **48**, 4099–4106 (2019)
5. Esmaili-Zare, M.; Behpour, M.; Zahedifar, M.: Electrodeposition of CIGS nanostructure photovoltaic absorber layers: effect of deposition time. J. Mater. Sci. Mater. Electron. **27**, 1645 (2016)



6. Bhattacharya, R.N.; Oh, M.-K.; Kim, Y.: CIGS-based solar cells prepared from electrodeposited precursor films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **98**, 198–202 (2012)
7. Zhang, L.; Jiang, F.D.; Feng, J.Y.: Formation of CuInSe₂ and Cu(In, Ga)Se₂ films by electrodeposition and vacuum annealing treatment. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **80**, 483–490 (2003)
8. Mandati, S.; Sarada, B.V.; Dey, S.R.; Joshi, S.V.: Pulsed electrochemical deposition of CuInSe₂ and Cu(In,Ga)Se₂ semiconductor thin films. In: Inguanta, R., Sunseri, C. (eds.) *Semiconductors—Growth and Characterization*, pp. 109–132. IntechOpen (2018)
9. Bhattacharya, R.N.: Solution growth and electrodeposited CuInSe₂ thin films. *J. Electrochem. Soc.* **130**, 2040–2042 (1983)
10. Lincot, D.: Electrodeposition of semiconductors. *Thin Solid Films* **487**, 40–48 (2005)
11. Roussel, O.; Ramdani, O.; Chassaing, E.; Grand, P.-P.; Lamirand, M.; Etcheberry, A.; Kerrec, O.; Guillemoles, J.-F.; Lincot, D.: First stages of CuInSe₂ electrodeposition from Cu(II)–In(III)–Se(IV) acidic solutions on polycrystalline Mo films. *J. Electrochem. Soc.* **155**, D141–D148 (2008)
12. Hodes, G.; Engelhard, T.; Cahen, D.; Kazmerski, L.L.; Herrington, C.R.: Electroplated CuInS₂ and CuInSe₂ layers: preparation and physical and photovoltaic characterization. *Thin Solid Films* **128**, 93–106 (1985)
13. Bhattacharya, R.N.; Rajeshwar, K.: Electrodeposition of CuInX (X = Se, Te) thin films. *Solar Cells* **16**, 237–243 (1986)
14. Pottier, D.; Maurin, G.: Preparation of polycrystalline thin films of CuInSe₂ by electrodeposition. *J. Appl. Electrochem.* **19**, 361–367 (1989)
15. Herrero, J.; Ortega, J.: Electrodeposition of Cu-In alloys for preparing CuInS₂ thin films. *Sol. Energy Mater.* **20**, 53–65 (1990)
16. Al-Bassam, A.A.I.: Electrodeposition of CuInSe₂ thin films and their characteristics. *Physica B Condens. Matter* **266**, 192–197 (1999)
17. Hamrouni, S.; AlKhalifa, M.S.; Boujmil, M.F.; Ben Saad, K.: Preparation and characterization of CuInSe₂ electrodeposited thin films annealed in vacuum. *Appl. Surf. Sci.* **292**, 231–236 (2014)
18. Aksu, S.; Pinarbasi, M.: Electrodeposition of Cu-In-Ga films for the preparation of CIGS solar cells. In: 2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Honolulu, HI, pp. 794–798 (2010). <http://doi.org/10.1109/PVSC.2010.5617115>
19. Bhattacharya, R.N.: CIGS-based solar cells prepared from electrodeposited stacked Cu/In/Ga layers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **113**, 96–99 (2013)
20. Benamrani, H.; Satour, F.Z.; Zegadi, A.; Zouaoui, A.: Photoacoustic spectroscopy analysis of silicon crystals. *J. Lum.* **132**, 305–312 (2012)
21. Khaniche, B.; Benamrani, H.; Zouaoui, A.; Zegadi, A.: Preparation and properties of the composite material silicon/polypyrrole-copper for electronic devices applications. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **27**, 689–694 (2014)
22. Khaniche, B.; Zouaoui, A.; Zegadi, A.: Structural study and electrochemical deposition of a copper layer on N–Si. *Emerging Mater. Res.* **9**, 1–6 (2020)
23. Valderrama, R.C.; Miranda-Hernández, M.; Sebastian, P.J.; Ocampo, A.L.: Electrodeposition of indium onto Mo/Cu for the deposition of Cu(In, Ga)Se₂ thin films. *Electrochim. Acta* **53**, 3714–3721 (2008)
24. Lai, Y.; Liu, F.; Zhang, Z.; Liu, J.; Li, Y.; Kuang, S.; Li, J.; Liu, Y.: Cyclic voltammetry study of electrodeposition of Cu(In, Ga)Se₂ thin films. *Electrochim. Acta* **54**, 3004–3010 (2009)
25. Lui, F.-y., Lu, Y., Zhang, Z.-a., Lai, Y.-q., Li, J., Lui, Y.-x.: Pulse-plating electrodeposition and annealing treatment of CuInSe₂ films, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **18**, 884–889 (2008)
26. Hermann, A.M.; Mansour, M.; Badri, V.; Pinkhasov, B.; Gonzales, C.; Fickett, F.; Calixto, M.E.; Sebastian, P.J.; Marshall, C.H.; Gillespie, T.J.: Deposition of smooth Cu(In, Ga)Se₂ films from binary multilayers. *Thin Solid Films* **361–362**, 74–78 (2000)
27. Sharifirad, M.; Omrani, A.; Rostami, A.A.; Khoshroo, M.: Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on copper. *J. Electroanal. Chem.* **645**, 149–158 (2010)
28. Patterson, A.: The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Phys. Rev.* **56**, 978–982 (1939)
29. Borchert, H.; Shevchenko, E.V.; Robert, A.; Mekis, I.; Kornowski, A.; Grübel, G.; Weller, H.: Determination of nanocrystal sizes: a comparison of TEM, SAXS, and XRD studies of highly monodisperse CoPt₃ particles. *Langmuir* **21**, 1931–1936 (2005)
30. Tallapally, V.; Nakagawara, T.A.; Demchenko, D.O.; Özgürb, Ü.; Arachchige, I.U.: Ge_{1-x}Sn_x alloy quantum dots with composition-tunable energy gaps and near-infrared photoluminescence. *Nanoscale* **10**, 20296 (2018)



Résumé

Le Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) est un matériau prometteur comme absorbant dans la fabrication de cellules solaires. Le développement à grande échelle de cellules solaires à base de CIGS est conditionné par le développement de procédés à faible coût et soucieux de l'environnement. Dans ce contexte, des couches minces de CuInSe₂ (CIS), CuGaSe₂ (CGS) et Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) ont été élaborées par voie électrochimique en un seul bain sur divers substrats solides. La voltammétrie cyclique a été utilisée pour optimiser les paramètres électrochimiques de dépôts tels que le pH, les concentrations des sels métalliques et le potentiel imposé. Pour fabriquer les couches minces, nous avons mis au point un protocole de dépôt en une seule étape permettant ainsi d'obtenir des films de bonnes qualités structurale et morphologique. Dans une étude détaillée sur le composé ternaire CIS, les analyses DRX montrent que les caractéristiques des films préparés sur Mo et Si correspondent aux CuInSe₂ sous la structure chalcopyrite avec une orientation préférentielle de croissance suivant la direction (112). Une deuxième étude sur des couches minces de CGS et CIGS qui ont été élaborées sur des substrats de FTO. La surface des échantillons préalable à un traitement thermique a été analysée au MEB. Les images montrent une évolution importante de la morphologie du composé CGS, par contre les grains de des films CIGS deviennent de plus en plus isotropes lorsque le potentiel de dépôt diminue. La sélénisation à 400°C conduit à la formation de CIGS et à la ségrégation de Ga vers la face arrière de film. Les analyses chimiques obtenues par EDS de ce procédé ont donné des rapports atomiques en $|Cu|/(|In|+|Ga|) \sim 1.2$ et $|Ga|/(|In|+|Ga|) \sim 0.4$.

Mots-clés : CuInSe₂, Cu(In,Ga)Se₂, CuGaSe₂, Cellules solaires, Electrodeposition.



Abstract

Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) is a promising material as an absorbent in the manufacture of solar cells. The large-scale development of CIGS-based solar cells is conditioned by the development of low-cost and environmentally friendly processes. In this context, thin films of CuInSe₂ (CIS), CuGaSe₂ (CGS) and CIGS have been electrochemically produced in a single bath on various solid substrates. Cyclic voltammetry has been used to optimize the electrochemical parameters of deposits such as pH, metal salt concentrations and imposed potential. To elaborate the films, we have developed a one-step deposition protocol, thus making it possible to obtain films of good structural and morphological qualities. In a detailed study on the ternary compound CIS, the XRD analyzes show that the characteristics of the films prepared on Mo and Si correspond to CuInSe₂ with the chalcopyrite structure and have a preferential growth orientation following the (112) direction. A second study has been carried out on thin films of CGS and CIGS that were electrodeposited on FTO substrates. The surface of the samples prior to heat treatment was analyzed by SEM. The images show a significant change in the morphology of the CGS compound, on the other hand, the grains of CIGS films become more and more isotropic when the deposition potential decreased. Selenization at 400°C led to the formation of CIGS and to the segregation of Ga towards the back side of the film. The chemical analyzes obtained by EDS of this process gave atomic ratios $|Cu|/(|In|+|Ga|) \sim 1.2$ et $|Ga|/(|In|+|Ga|) \sim 0.4$.

Keywords: CuInSe₂, Cu(In,Ga)Se₂, CuGaSe₂, Solar cells, Electrodeposition.



ملخص:

Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) مادة واعدة تستغل كماصة للضوء في تصنيع الخلايا الشمسية. إن تطور الواسع النطاق للخلايا الشمسية القائمة على CIGS مشروط بتطوير طرائق منخفضة التكلفة وصديقة للبيئة. في هذا السياق، تم إنتاج أغشية رقيقة من CuInSe₂ (CIS) و CuGaSe₂ (CGS) و CIGS كهربائياً في حمام واحد على ركائز صلبة مختلفة. تم استخدام مقياس الفولتميتر الدوري لتحسين المعلمات الكهروكيميائية للرواسب مثل الأس الهيدروجيني وتركيزات ملح المعادن والتوتر المفروض. لتطوير الأفلام، قمنا بتطوير بروتوكول ترسيب من خطوة واحدة، مما يجعل من الممكن الحصول على أفلام ذات صفات هيكلية ومورفولوجية جيدة. في دراسة تفصيلية حول المركب الثلاثي CIS، أظهرت تحليلات XRD أن خصائص الأغشية المحضرة على Mo و Si تتوافق مع CuInSe₂ مع بنية كالكوبيريت ولها اتجاه نمو تفضيلي يتبع الاتجاه (112). تم إجراء دراسة ثانية على أغشية رقيقة من CGS و CIGS التي تم ترسيبها كهربائياً على ركائز FTO. تم تحليل سطح العينات قبل المعالجة الحرارية بواسطة SEM. تُظهر الصور تغييراً كبيراً في مورفولوجيا مركب CGS، من ناحية أخرى، تصبح حبيبات أفلام CIGS متماثلة أكثر فأكثر عندما تنخفض إمكانات الترسيب. أدى التحلل عند 400°C إلى تكوين CIGS وفصل Ga باتجاه الجانب الخلفي من الفيلم. أعطت التحليلات الكيميائية التي تم الحصول عليها بواسطة EDS لهذه العملية نسباً ذرية $|Cu|/(|In|+|Ga|) \sim 1.2$ و $|Ga|/(|In|+|Ga|) \sim 0.4$.

الكلمات المفتاحية: CuGaSe₂, CuInSe₂, Cu(In,Ga)Se₂, خلايا شمسية، الترسيب الكهروكيميائي.